A
B

ENCICLOPEDIA
DE
CHIMIE

Elaborată sub coordonarea

Acad. dr. ing. ELENA CEAUȘESCU

vol. 1

A - B

Editura științifică și enciclopedică
București, 1983

COLECTIVUL DE REDACȚIE

Acad. prof. C.I. Simionescu; chim. Maria Ionescu; dr. Viorica Dobrescu: ing. G. Musca; prof M. Dimonie; prof. A.T. Balaban, membru corespondent al Academiei R.S.R.; prof. Gh. Marcu; prof. I. Haiduc; prof. V. Sahini, membru corespondent al Academiei R.S.R.; prof. L. Oniciu; prof. C. Luca; prof. I. Zârnă; prof. R. Mihail; chim. Delia Iacob; ing. Elena Sburlea; dr. Felicia Stoenescu; dr. I. Diaconescu; dr. A. Carpov; dr. T. Vountiru; ing. R. Bordeianu; acad. prof. Ecaterina Ciorănescu-Nenițescu; prof. Margareta Avram; prof. F. Badea; prof. L. Floru; prof. V. Fărcășanu; conf. S. Roșca; conf. M. Banciu; dr. C. Stoicescu; dr. M. Gheorghiu; dr. A. Sauciuc; dr. M. Siminovici; dr. R. Giurcă; dr. Rodica Stoica; chim. M. Lupeș; ing. Georgeta Andrei; prof. V. Cocheci; prof. I.V. Nicolescu; dr. Gr. Pop; prof. Marieta Brezeanu; prof. Rodica Vîlcu; prof. E. Chifu; prof. Gh. Niac; dr. I. Gălățeanu; dr. D. Marchidan; prof. A. Duca; prof. V. Vîntu; dr. D. Goidea; conf. Fr. Barca; dr. G. A. Rădulescu; acad. E. Bratu; prof. Gh. Suciu; dr. C. Teodorescu; dr. Gh. Hubca; dr. F. Hodoșan; dr. Ecaterina Nichiforescu; dr. Maria Vociu; ing. Rodica Ciolacu; ing. Leocadia Jipa; ing. E. Diaconu; ing. Ileana Ciobanu; ing. Amelia Neacșu; dr. Adriana Martin; dr. C. A. Radovan; ing. V. Medeleanu; dr. Georgeta Popescu; dr. C. Savu; dr. D. Mănoiu; ing. D. Popescu; chim. Teodor Deceanu; ing. M. Conrad

Supracoperta :
GH. MOTORA

NOTA EDITURII

Enciclopedia de chimie este realizată pe baza celor mai importante date şi informaţii oferite de cercetarea ştiinţifică contemporană. Ea se adresează tuturor celor ce se pregătesc în cadrul învăţămîntului, cît şi tuturor categoriilor de cititori care doresc să-şi sistematizeze şi să-şi împrospăteze cunoştinţele în domeniul chimiei.

Enciclopedia prezintă atît noţiuni fundamentale din toate ramurile chimiei: chimia anorganică şi analitică, chimia organică şi macromoleculară, chimia fizică, biochimia, tehnologia chimică, petrochimia, carbochimia ş.a., cît şi cunoştinţe utile aplicaţiilor acestora în domenii precum: metalurgia, medicina, farmacia, agronomia etc., asigurînd un acces direct şi rapid la informaţie.

Enciclopedia de chimie a fost elaborată cu concursul unui colectiv de specialişti din diverse domenii ale acestei discipline, urmărindu-se prezentarea informaţiei actuale, moderne, într-un limbaj ştiinţific adecvat.

Pentru echilibrarea diferitelor litere pe volume, majoritatea substanţelor importante care încep cu litera **A** din clasele acizilor organici, alcoolilor, aldehidelor, anhidridelor nu sînt tratate la litera **A**, care ar fi devenit astfel prea amplă, ci la numele respectiv. De pildă, acidul benzoic va fi găsit la *Benzoic, acid*, iar alcoolul propilic va fi găsit la *Propilic, alcool*. Există şi articole generale privind aceste clase de substanţe tratate la litera **A**, care conţin şi descrierea sumară a unor reprezentanţi mai puţin importanţi.

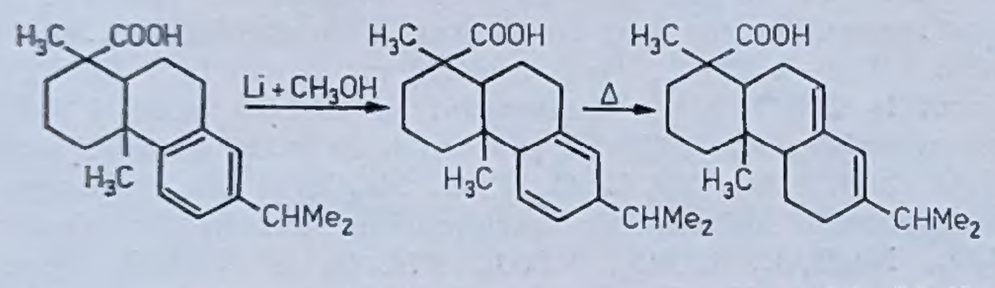
Dat fiind faptul că au apărut lucrări enciclopedice speciale consacrate personalităţilor remarcabile din toate domeniile ştiinţei, de exemplu, *Personalităţi ale ştiinţei*, 1977; *Personalităţi româneşti ale ştiinţelor naturii şi tehnicii*, 1982 ş.a., în prezenta enciclopedie nu sînt cuprinse nume proprii decît atunci cînd se referă la: teorii, de exemplu teoria lui Avogadro; legi, de exemplu legile lui Faraday; reacţii, de exemplu reacţia Friedel-Crafts etc., iar în acest caz ele vor fi discutate la Teorii, Legi, Reacţii etc.

Termenii sînt trataţi fie ca articole independente, fie în cadrul altor articole unde pot fi găsiţi cu ajutorul indexului.

Fără îndoială, nu toţi termenii din domeniul chimiei au putut fi cuprinşi sau dezvoltaţi în egală măsură. În raport cu prezenta selecţie a termenilor, enciclopedia urmează să fie actualizată cu fiecare nouă ediţie, ţinînd seama atît de faptul că volumul cunoştinţelor din domeniul chimiei se dublează la aproximativ 10 ani cît şi de permanenta diversificare a relaţiilor interdisciplinare ale acesteia.

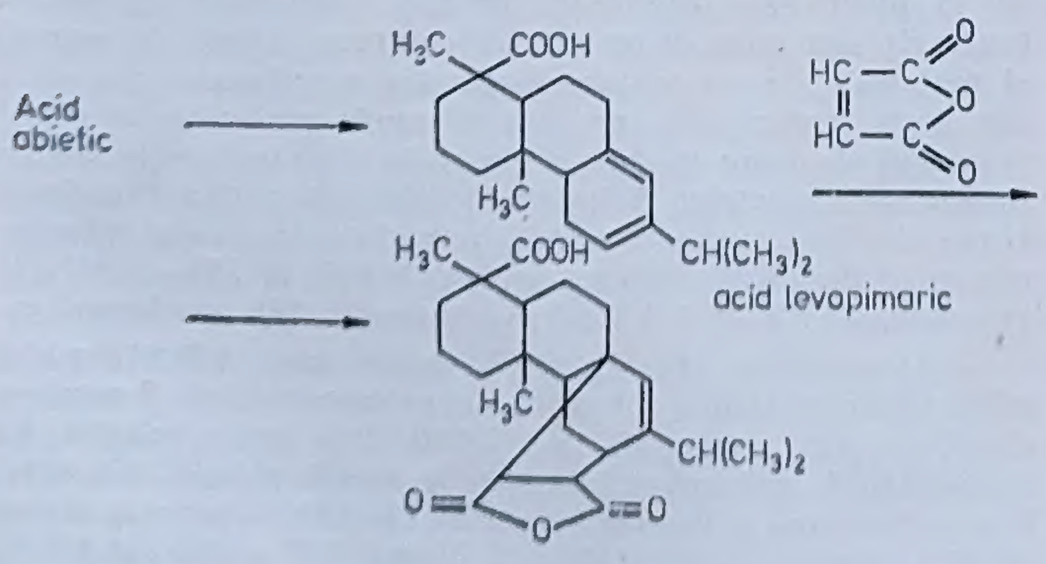
A

ABIETIC, ACID ~, acid 1,2,3,4,4a,4b,5,6,10,10a-decahidro-7-izopropil-1,4a-dimetil-1-fenantrencarboxilic, $C_{19}H_{29}$-COOH, masa mol. 302, substanță cristalină cu p.t. 175°C, p.f. 200°C. Acidul abietic este un produs obținut din colofoniu, reziduul rămas după distilarea terebentinei din rășina de conifere (oleorezină). Acidul abietic se formează prin izomerizarea termică a acidului levopimaric care este unul dintre constituenții principali ai oleorezinei. Acidul abietic izolat din colofoniu este amorf. În stare cristalină se obține direct din oleorezină prin încălzire la fierbere cu acid acetic. Acidul izolat din colofoniu este levogir cu $[\alpha]_D = -106°$ (soluție 1% în EtOH abs.). Structura scheletului fenantrenic al acidului abietic a fost stabilită de Ruzicka în 1942 prin degradare oxidativă. Sinteza sa a fost realizată de Burgstahler, în 1961, din acid dehidroabietic prin hidrogenare cu litiu în metanol în prezență de etilamină, urmată de izomerizarea termică, obținîndu-se un amestec de produși izomeri :



acid abietic

Prin încălzire cu acizi diluați (acid clorhidric 2%) se formează un amestec de echilibru constituit în principal din acid abietic. Acidul abietic este un acid foarte slab. Datorită lipsei sale de solubilitate în apă, constanta sa de aciditate nu a putut fi determinată, dar s-a constatat că acidul se precipită din soluții alcaline prin barbotare de dioxid de carbon, iar sărurile sale cu aminele sînt descompuse de acidul boric. Acidul abietic formează aducți de tip Diels-Alder cu anhidrida maleică, probabil printr-o izomerizare prealabilă, în condițiile de reacție, la acidul levopimaric, care are o structură cisoidă necesară sintezei dien :



Prin reacția acestor aducți cu glicerolul se formează alchidali, rășini care au proprietăți deosebite de uscare rapidă și de stabilitate a culorii. Rășinile sînt perfect compatibile cu lacurile de nitrat de celuloză și se utilizează în diferite compoziții pentru prepararea lacurilor incolore.

ABLAȚIE, eroziune și dezintegrare a corpurilor extraatmosferice, la trecerea prin atmosferă (meteoriți, sateliți). Necesitatea de a proteja sateliții artificiali la întoarcerea lor pe pămînt a făcut să se dezvolte tehnici și materiale corespunzătoare. Fenomenul de **a.** astfel definit are totuși corespondenți în practica industrială curentă (**a.** electrozilor din furnale cu arc electric). Materialele ce rezistă **a.**, utilizabile în tehnicile spațiale, sînt compuși chimici ce prezintă particularitatea că în curenți de fluide foarte fierbinți nu se topesc, nu sublimează, ci se descompun cu degajarea unui mare volum de gaze, transformînd solidul într-o structură poroasă. Frontul de reacție aflat acum în interiorul solidului produce în continuare gaze ce difuzează spre suprafața sa și răcesc stratul poros carbonizat. Rezistența termică ridicată a acestor materiale se datorează deci : (1) efectului de răcire al gazelor degajate în reacția de descompunere, (2) proprietăților izolante remarcabile ale stratului de carbon poros produs de reacție, (3) capacității radiative importante a acestui strat solid poros (emisivitate 0,9). Exemple de materiale folosite pentru a preveni **a.** sînt : grafitul, materiale ceramice cu fibre de sticlă, compuși poliamidici, fenolici, sau alți polimeri sintetici. Construcția straturilor protectoare din asemenea materiale ridică probleme deosebite, dată fiind incompatibilitatea lor termică și mecanică cu substratul metalic pe care-l protejează. Au fost dezvoltate noi tehnologii de aplicare a straturilor și substanțe adezive speciale. Un rol major în eficacitatea protecției îl joacă geometria stratului protector și concluziile studiilor aerodinamice și de strat limită pe aceste geometrii.
V. și *Strat limită.*

ABRAZIVI, substanțe cristaline cu duritate ridicată, naturale sau sintetice, utilizate la polizarea sau șlefuirea materialelor (metale, sticlă, minerale, pietre prețioase etc.). O substanță abrazivă uzează o altă substanță, cînd ambele sînt frecate una de alta, mai rapid decît se uzează ea însăși. Procesul constă din săparea de șanțuri în corpul materialului supus abraziunii, datorită vîrfurilor și muchiilor ascuțite ale granulei de **a.** dur. Acestea îndepărtează așchii foarte mici, a căror dimensiune depinde de mărimea granulei și de presiunea aplicată. Abraziunea fiind un proces reciproc, granula de **a.** se va uza și ea, în sensul că muchiile și colțurile ei se tocesc. Din această cauză, **a.** trebuie să fie sfărîmicios, pentru a permite granulelor tocite să fie distruse sub presiunea de șlefuire și să prezinte o nouă muchie ascuțită la șlefuit. Desigur, gradul de sfărîmare nu trebuie să fie nici prea mare, spre a nu se distruge prea repede. Pentru lustruirea suprafețelor metalice sau minerale se utilizează **a.** mai fini și în general mai moi. Deoarece în procesul de abraziune, la presiunea la care se lucrează, se dezvoltă și o mare cantitate de căldură, în alegerea **a.** trebuie să se țină seamă și de punctul lor de topire în sensul că să fie mai ridicat decît temperatura de lucru, precum și de producerea unor fenomene importante. Astfel, sub influența căldurii și a presiunii de frecare, se produce topirea incipientă a suprafeței de lucru, cu formarea unui film

extrem de subțire, „*stratul Beilby*", care se răsplndește pe întreaga suprafață de lucru, mascînd crăpăturile, zgîrieturile superficiale și urmele, producînd un finisaj de calitate, iar, pe de altă parte, este posibilă producerea unor reacții chimice între **a.** și materialele supuse prelucrării, reacții care pot fi utile sau dăunătoare procesului.

A. naturali. Dintre toate materialele abrazive naturale, cel mai dur este diamantul (carbon pur), fiind utilizate, în acest scop, acele cristale care nu pot fi folosite ca pietre prețioase, din cauza culorii și a formei necorespunzătoare. Ceilalți **a.** naturali aparțin clasei aluminei (oxid de aluminiu), cum sînt: corindonul și formele cristaline superioare (safirul, rubinul), șmirghelul (emeri), un corindon impur, sau sînt varietăți de dioxid de siliciu (cuarț, cremene, kieselgur, gresie), ori silicați micști: tripoli (diatomit), piatră ponce, feldspați, argilă silicioasă, granit etc. Oxidul roșu de fier (ocrul roșu) și hematita se utilizează ca **a.** moi.

Tabelul 1

Clasificarea materialelor abrazive după natura chimică

Natura chimică	Materiale abrazive	
	Naturale	Sintetice
Bogate în alumină	Șmirghel (emeri) Corindon (safir, rubin)	Corindon (electrocorindon sau electrocorund), aloxită Electrorubin, alundur, abrazit etc.
Silicați puri	Cuarț Cremene Kieselgur Gresie	Sticle (flint)
Silicați micști	Tripoli (diatomit) Piatră ponce Argilă silicioasă Feldspați Granit	
Cu conținut de carbon sau carburi	Diamant	Carbură de siliciu (carborundum) Carboxilită etc. Carbură de bor (metalită) Diamant
Oxizi, hidroxizi	Oxid roșu de fier (ocru roșu)	Dioxid de ceriu Hidroxid de ceriu Oxid de calciu
Siliciuri, boruri, nitruri		Siliciuri de bor (cristalon) Nitrură de bor (elborul, carboborul) Azotură de siliciu Bromură de azot

A. sintetici cei mai utilizați sînt carbura de siliciu (carborundum), corindonul (electrocorindon sau electrocorund), carbura de bor (metalită), siliciura de bor (cristalon), nitrura de bor (elborul), diamantul sintetic, unele sticle, dioxidul și hidroxidul de ceriu, oxidul de calciu și altele. Electrocorindonul și carbura de siliciu ocupă un loc important în economia mondială. Mai nou se fabrică electrocorindon nobil cu un conținut micșorat de impurități și sortimente de electrocorindon cu 40%, 25% sau 10% dioxid de zirconiu. Procedeele perfecționate de fabricare a carburii de siliciu produc peste 120 de structuri cunoscute pînă în prezent. Principalele produse se obțin din structurile II—6H, III—4H, I—15R și SiC cubică. Gama largă de materiale abrazive a fost completată cu boruri sau nitruri, ori amestecuri ale acestora cu titan, tantal, molibden sau wolfram. Recent s-a început fabricarea nitrurii de bor (elborul) sub formă de granule cubice. De asemenea se utilizează amestecuri formate din azotură de bor și azotură de siliciu, carbură de siliciu, borocarbură de azot și substanțe din sistemele $BN-Si_3N_4$, $BN-SiC$, $SiC-Si_3N_4$, $MgO-Si_3N_4$, $Al_2O_3-Si_3N_4$. Un material abraziv de calitate bună este amestecul format din 35—55% $MgAl_2O_4$, 15—35% Al_2O_3, 20—40% dintr-o fază elementară, conținînd siliciu liber sau o fază intermetalică Si—Al.

— *Diamant* v. *Carbon.*

— *Corindon* v. *Alumină.*

— *Carbură de siliciu,* SiC, masă mol. 40,07, cristale cubice de culoare galbenă în lumină reflectată sau hexagonale incolore. Prin încorporarea de impurități prezintă și alte culori. Atît structura cubică, cît și cea hexagonală sînt formate din perechi de straturi. Datorită acestor cristale multistrat, care se diferențiază între ele, carbura de siliciu în realitate prezintă un număr foarte mare de forme denumite politipuri cristaline. Are duritatea 9,5 și stabilitate termică mare. Nu se topește la presiunea atmosferică. La temperaturi ridicate (2 000 °C) sublimează sau se poate disocia în elemente. Are *d* 3,17 și p.t. 2 700 °C. Este un semiconductor avînd banda de energii interzise mare (3 eV pentru forma hexagonală și 2,2 eV pentru forma cubică). Rezistivitatea electrică la temperatura camerei variază de la 105—10 Ohmi/cm. Nu reacționează cu apa și cu acizii minerali, cu excepția amestecului de HF + HNO_3 și a acidului fosforic (*d* 1,75). Este stabilă în atmosferă de hidrogen chiar la temperaturi ridicate, dar reacționează foarte ușor cu fluorul. Este stabilă față de HF între 1 455—2 200 °C. Reacționează cu azotul la 1 400 °C, cu clorul la 200 °C și cu monoxidul de carbon peste 1 250 °C iar cu sulful peste 1 100 °C, precum și cu oxizii metalici (CaO, MgO, CuO, FeO, NiO, Cr_2O_3, PbO, Na_2O_2) și este descompusă de topiturile hidroxizilor, carbonaților și sulfaților alcalini, B_2O_3, $Na_2B_4O_7$, $KClO_3$, KNO_3, $PbCrO_4$ și Na_2SiO_3. Unele metale topite (Mg, Fe, Co, Ni, Cr și Pt) reacționează cu carbura de siliciu, pe cînd Zn, Pb și Cu nu dau reacții.

C. Desprez (1849) obține primul carbura de siliciu, iar A.G. Acheson recunoaște importanța tehnică a produsului și realizează primul cuptor experimental. În condiții industriale, carbura de siliciu se obține prin interacțiunea dintre dioxidul de siliciu și carbon, conform reacției care necesită un consum mare de energie:

$$SiO_2 + 3\,C \rightarrow SiC + 2\,CO\,;\ \Delta H = -498{,}305\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Conform *procedeului Acheson* se utilizează materiale silicioase (nisip cuarțos, cuarț măcinat, cuarțite sau deșeuri de cuarț de la purificarea caolinului primar), materiale cărbunoase (antracit sau cocs de petrol cu conținut scăzut de cenușă) și materiale de recirculare incomplet reacționate, provenite din șarja anterioară, precum și unele materiale auxiliare (rumeguș de lemn și clorură de sodiu). Sinteza se realizează în cuptoare electrice Acheson, deschise la partea superioară și mobile. Sînt cuptoare metalo-refractare, în care se introduc electrozii de grafit. Puterea lor variază de la 750—2 500 kW și consumă 7,2—8,7 kWh/kg carborund. Sin. *carborundum.*

— *Azotură de siliciu,* Si_3N_4, masa mol. 140,21, pudră albă microcristalină, dimorfă: α-ortorombică și β-romboedrică, *d* 3,12, refractară (p.t. 2 800 °C) și puțin volatilă. La temperatură ordinară rezistă bine la agenții chimici. Nu reacționează cu apa și vaporii de apă nici la 800 °C, precum nici cu soluțiile alcaline și acizii diluați. Numai HF o atacă la 100 °C și destul de lent H_2SO_4 conc. Reacționează cu topiturile alcaline începînd de la 400 °C și cu oxizii metalici între 700—1 150 °C. Se obține direct din elemente la 1 300—1 500 °C

extrem de subțire, *„stratul Beilby"*, care se răspîndește pe întreaga suprafață de lucru, mascînd crăpăturile, zgîrieturile superficiale și urmele, producînd un finisaj de calitate, iar, pe de altă parte, este posibilă producerea unor reacții chimice între **a.** și materialele supuse prelucrării, reacții care pot fi utile sau dăunătoare procesului.

A. naturali. Dintre toate materialele abrazive naturale, cel mai dur este diamantul (carbon pur), fiind utilizate, în acest scop, acele cristale care nu pot fi folosite ca pietre prețioase, din cauza culorii și a formei necorespunzătoare. Ceilalți **a.** naturali aparțin clasei aluminei (oxid de aluminiu), cum sînt: corindonul și formele cristaline superioare (safirul, rubinul), șmirghelul (emeri), un corindon impur, sau sînt varietăți de dioxid de siliciu (cuarț, cremene, kieselgur, gresie), ori silicați micști: tripoli (diatomit), piatră ponce, feldspați, argilă silicioasă, granit etc. Oxidul roșu de fier (ocrul roșu) și hematita se utilizează ca **a.** moi.

Tabelul 1

Clasificarea materialelor abrazive după natura chimică

Natura chimică	Materiale abrazive	
	Naturale	Sintetice
Bogate în alumină	Șmirghel (emeri) Corindon (safir, rubin)	Corindon (electrocorindon sau electrocorund), aloxită Electrorubin, alundur, abrazit etc.
Silicați puri	Cuarț Cremene Kieselgur Gresie	Sticle (flint)
Silicați micști	Tripoli (diatomit) Piatră ponce Argilă silicioasă Feldspați Granit	
Cu conținut de carbon sau carburi	Diamant	Carbură de siliciu (carborundum) Carboxilită etc. Carbură de bor (metalită) Diamant
Oxizi, hidroxizi	Oxid roșu de fier (ocru roșu)	Dioxid de ceriu Hidroxid de ceriu Oxid de calciu
Siliciuri, boruri, nitruri		Siliciuri de bor (cristalon) Nitrură de bor (elborul, carboborul) Azotură de siliciu Bromură de azot

A. sintetici cei mai utilizați sînt carbura de siliciu (carborundum), corindonul (electrocorindon sau electrocorund), carbura de bor (metalită), siliciura de bor (cristalon), nitrura de bor (elborul), diamantul sintetic, unele sticle, dioxidul și hidroxidul de ceriu, oxidul de calciu și altele. Electrocorindonul și carbura de siliciu ocupă un loc important în economia mondială. Mai nou se fabrică electrocorindon nobil cu un conținut micșorat de impurități și sortimente de electrocorindon cu 40%, 25% sau 10% dioxid de zirconiu. Procedeele perfecționate de fabricare a carburii de siliciu produc peste 120 de structuri cunoscute pînă în prezent. Principalele produse se obțin din structurile II—6H, III—4H, I—15R și SiC cubică. Gama largă de materiale abrazive a fost completată cu boruri sau nitruri, ori amestecuri ale acestora cu titan, tantal, molibden sau wolfram. Recent s-a început fabricarea nitrurii de bor (elborul) sub formă de granule cubice. De asemenea se utilizează amestecuri formate din azotură de bor și azotură de siliciu, carbură de siliciu, borocarbură de azot și substanțe din sistemele $BN—Si_3N_4$, $BN—SiC$, $SiC—Si_3N_4$, $MgO—Si_3N_4$, $Al_2O_3—Si_3N_4$. Un material abraziv de calitate bună este amestecul format din 35—55% $MgAl_2O_4$, 15—35% Al_2O_3, 20—40% dintr-o fază elementară, conținînd siliciu liber sau o fază intermetalică Si—Al.

— *Diamant* v. *Carbon.*

— *Corindon* v. *Alumină.*

— *Carbură de siliciu,* SiC, masă mol. 40,07, cristale cubice de culoare galbenă în lumină reflectată sau hexagonale incolore. Prin încorporarea de impurități prezintă și alte culori. Atît structura cubică, cît și cea hexagonală sînt formate din perechi de straturi. Datorită acestor cristale multistrat, care se diferențiază între ele, carbura de siliciu în realitate prezintă un număr foarte mare de forme denumite politipuri cristaline. Are duritatea 9,5 și stabilitate termică mare. Nu se topește la presiunea atmosferică. La temperaturi ridicate (2 000 °C) sublimează sau se poate disocia în elemente. Are *d* 3,17 și p.t. 2 700 °C. Este un semiconductor avînd banda de energii interzise mare (3 eV pentru forma hexagonală și 2,2 eV pentru forma cubică). Rezistivitatea electrică la temperatura camerei variază de la 105—10 Ohmi/cm. Nu reacționează cu apa și cu acizii minerali, cu excepția amestecului de $HF + HNO_3$ și a acidului fosforic (*d* 1,75). Este stabilă în atmosferă de hidrogen chiar la temperaturi ridicate, dar reacționează foarte ușor cu fluorul. Este stabilă față de HF între 1 455—2 200 °C. Reacționează cu azotul la 1 400 °C, cu clorul la 200 °C și cu monoxidul de carbon peste 1 250 °C iar cu sulful peste 1 100 °C, precum și cu oxizii metalici (CaO, MgO, CuO, FeO, NiO, Cr_2O_3, PbO, Na_2O_2) și este descompusă de topiturile hidroxizilor, carbonaților și sulfaților alcalini, B_2O_3, $Na_2B_4O_7$, $KClO_3$, KNO_3, $PbCrO_4$ și Na_2SiO_3. Unele metale topite (Mg, Fe, Co, Ni, Cr și Pt) reacționează cu carbura de siliciu, pe cînd Zn, Pb și Cu nu dau reacții.

C. Desprez (1849) obține primul carbura de siliciu, iar A.G. Acheson recunoaște importanța tehnică a produsului și realizează primul cuptor experimental. În condiții industriale, carbura de siliciu se obține prin interacțiunea dintre dioxidul de siliciu și carbon, conform reacției care necesită un consum mare de energie:

$$SiO_2 + 3\,C \rightarrow SiC + 2\,CO\,;\ \Delta H = -\,498{,}305\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Conform *procedeului Acheson* se utilizează materiale silicioase (nisip cuarțos, cuarț măcinat, cuarțite sau deșeuri de cuarț de la purificarea caolinului primar), materiale cărbunoase (antracit sau cocs de petrol cu conținut scăzut de cenușă) și materiale de recirculare incomplet reacționate, provenite din șarja anterioară, precum și unele materiale auxiliare (rumeguș de lemn și clorură de sodiu). Sinteza se realizează în cuptoare electrice Acheson, deschise la partea superioară și mobile. Sînt cuptoare metalo-refractare, în care se introduc electrozii de grafit. Puterea lor variază de la 750—2 500 kW și consumă 7,2—8,7 kWh/kg carborund. Sin. *carborundum.*

— *Azotură de siliciu,* Si_3N_4, masa mol. 140,21, pudră albă microcristalină, dimorfă: α-ortorombică și β-romboedrică, *d* 3,12, refractară (p.t. 2 800 °C) și puțin volatilă. La temperatură ordinară rezistă bine la agenții chimici. Nu reacționează cu apa și vaporii de apă nici la 800 °C, precum nici cu soluțiile alcaline și acizii diluați. Numai HF o atacă la 100 °C și destul de lent H_2SO_4 conc. Reacționează cu topiturile alcaline începînd de la 400 °C și cu oxizii metalici între 700—1 150 °C. Se obține direct din elemente la 1 300—1 500 °C

sau din dioxid de siliciu în amestec cu carbonul în atmosferă de azot la 1 500 °C.

— *Carbură de tetrabor*, B_4C, masa mol. 76,93, compus covalent; cristale romboedrice cu simetrie de tipul NaCl, în care nodurile rețelei cristaline sînt ocupate alternativ de unități C_3, dispuse sub formă de catene liniare și din unități de icosaedre B_{12} (fig. 1). Este o substanță extrem de dură, de culoare neagră, cu *d* 2,6 și greu fuzibilă, p.t. 2 350 °C și p.f. 2 500 °C. Inertă chimic, nu reacționează cu apa și cu acizii la rece sau la cald. Sin. *carbură de bor*, *metalită*.

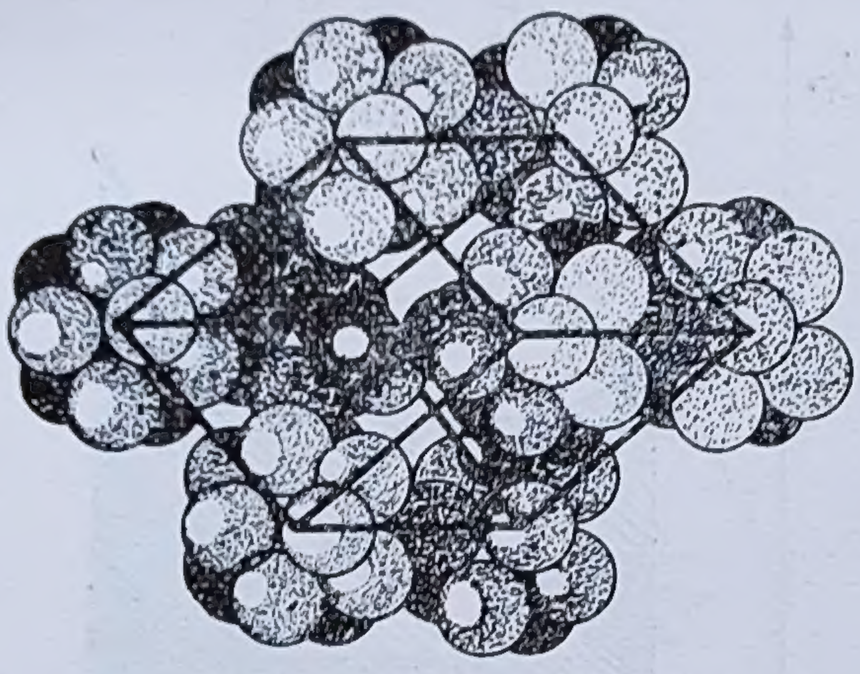


Fig. 1. Structura carburii de tetrabor

— *Azotură de bor*, BN, masa mol. 24,85, în realitate, un compus polimer care posedă două forme cristaline : una hexagonală stratificată, reamintind întrucîtva grafitul (grafit alb), substanță albă, moale, și alta cubică de tip diamant, cu duritate comparabilă cu a diamantului (borazon); *d* 2,27, de culoare cenușie foarte stabilă, cu p.t. 3 000 °C, bun izolator termic. Se obține prin topirea unui amestec de borax și clorură de amoniu la 1 500—2 000 °C sub presiune de 50 000—90 000 atm :

$$Na_2B_4O_7 + 2\,NH_4Cl = 2\,BN + B_2O_3 + 2\,NaCl + 4\,H_2O$$

Sin. *elbor*, *nitrură de bor*.

— *Siliciuri de bor*, SiB_3 și SiB_6, substanțe foarte dure, stabile din punct de vedere termic, care conduc curentul electric și prezintă aspect metalic. Triborura de siliciu, SiB_3, se prezintă sub formă de cristale tetragonale, de culoare neagră cu *d* 2,52, stabile față de apă, ce se descompun sub acțiunea hidroxizilor alcalini și a acidului sulfuric. Hexaborura de siliciu, SiB_6, cu *d* 2,45 și p.t. 1 950 °C nu reacționează cu hidroxizii alcalini. Se obțin în cuptoare electrice cu electrozi de grafit, încălzind un amestec de bor și siliciu. Sin. *cristalon*.

— *Liantul* este cel de-al doilea component al corpurilor abrazive, material cu fluiditate naturală sau adus în stare de fluiditate, care leagă granulele de **a.** între ele îmbrăcîndu-le de jur împrejur într-o peliculă și înglobîndu-le în masa sa. Lianții pot fi de natură anorganică (ceramici sau minerali, silicioși ori magnezieni) sau de natură organică (lacuri, rășini sintetice sau pe bază de cauciuc natural ori sintetic). Printre lianții organici se află rășina bachelitică, rășinile fenolformaldehidice, în special novolacul SN sau ON, rășina epoxidică etc. Recent a fost brevetat și aplicat un liant nou apărut în comerț, denumit *esterol*, un material plastic lichid pe bază de poliesteri, care se întărește la rece și prezintă avantajul rezistenței față de apă, acizi, baze și uleiuri. Se utilizează cu succes și amestecurile de rășină epoxidică și dicianodiamidă, precum și o serie de sortimente noi de cauciuc, cum ar fi cauciucurile butadiennitrilice SKN26 cu adaos de 2,5—5% acid metacrilic ca agent de plastifiere și cauciucurile butadienstirenice SKS 30.

În vederea întrebuințării, **a.** se livrează depuși pe suport, sub formă de pastă sau de corpuri abrazive. A. *pe suport* se obțin prin fixarea granulelor cu ulei sau alt liant pe un suport de hîrtie, țesătură apretată, combinație de hîrtie cu țesătură textilă de hîrtie și tifon sau de fibră textilă. Se utilizează sub formă de foi, coli, rulou, bandă fără sfîrșit sau disc. *Pasta abrazivă* este un produs consistent, format din pulberi abrazive aglomerate cu un liant (rășini sintetice sau cauciuc). *Corpurile abrazive* sînt produse fasonate, obținute din granule de material abraziv, legate între ele cu ajutorul unui liant. Ele pot fi de diferite forme și mărimi : disc (pietre de polizor), disc lamelar, manșon cilindric sau tronconic, con abraziv spiralat, spirală abrazivă sau sfoară abrazivă. În prezent, practic, toate industriile sînt dependente de **a.**, pe care-i utilizează în scopul producerii instrumentelor necesare, precum și în finisarea produșilor finali. Alegerea tipului de **a.** se face în funcție de caracteristicile materialului ce urmează a fi prelucrat (duritate, fragilitate, p.t., proprietăți chimice etc.). În general, carbura de siliciu, mai fragilă, se folosește pentru finisarea materialelor cu rezistență mai mică, cum sînt : majoritatea materialelor neferoase, fierul de turnare, piatra, marmora, lemnul. Alumina se folosește pentru prelucrarea oțelurilor aliate, iar dioxidul de ceriu și oxidul roșu de fier, la șlefuirea sticlelor. Operațiile de șlefuire cuprind : șlefuirea superficială, șlefuirea internă, cilindrică etc. Lustruirea este făcută prin polizare sau acoperire și lustruirea pe tambur, uneori în cuptor cu insuflare de aer. Alegerea **a.** trebuie să asigure cele mai optime și economice rezultate pentru atingerea scopului dorit. În R. S. România, materialele abrazive se fabrică la Întreprinderea „Carbochim" din Cluj-Napoca și la Bîrlad.

Bibl. : Halden, F. A., *Silicon Carbide*, Pergamon Press, 1960 ; Marcu, Gh., Brezeanu, M., Bâtcă, A., Bejan, C., Cătuneanu, R., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981 ; Niedenzu, K., Dawson, J. W., *Boron-Nitrogen Chemistry*, Springer, Heidelberg-Berlin, 1965 ; Walker, P. L., *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 1—4, Arnold, London, 1965—68.

ABSORBER, utilaj pentru realizarea contactului gaz-lichid în vederea transferului de masă între cele două faze. **A.** sînt concepute pentru a mări suprafața interfeței gaz-lichid. Calculul aparatelor de absorbție necesită cunoașterea datelor de echilibru și a cineticii procesului (coeficienților parțiali și totali de transfer de masă). Specificațiile de calcul tehnologic cuprind în mod obișnuit :

1) Debitul, compoziția și temperatura gazului ;
2) Presiunea de lucru și căderea de presiune admisă în aparat ;
3) Factorul de recuperare a unuia sau a mai multor componenți solubili din gaz ;
4) Compoziția și temperatura solventului.

Calculul de dimensionare urmărește să obțină :

1) Debitul de solvent ;
2) Viteza optimă a gazului (diametrul aparatului) ;
3) Înălțimea secțiunii active a aparatului (număr de talere, înălțime de umplutură) ;
4) Efectul termic și modul de acțiune pentru a preîntîmpina influența sa negativă asupra procesului ;
5) Calculul hidrodinamic.

Se folosesc în continuare rezultatele și notațiile de la articolul *absorbție* (v.) Se indică aici criteriile de selecție a echipamentului și modul de calcul al părții active a utilajului. Alegerea utilajului se face ținînd seama că la producții mici se preferă umpluturi. Absorberele cu talere sînt preferate fiind mai ieftine la producții mari. Umpluturile prezintă bună rezistență la coroziune și căderi mici de presiune. La viteze mici ale lichidului și dacă este necesară răcirea intermediară se preferă coloane cu talere. Calculul numărului de echilibre teoretice (talerelor ideale, v. *Echilibrul gaz-lichid*) pentru un amestec format dintr-un gaz bicomponent (solut *A* și inert *I*) și un solvent nevolatil *S*, absorbția decurgînd izoterm,

se face grafic trasînd curba de echilibru pentru raportul L_s/G_i ales, dreapta de operație corespunzătoare, construind apoi linia în trepte ca în figura 1. Numărul de paliere al liniei

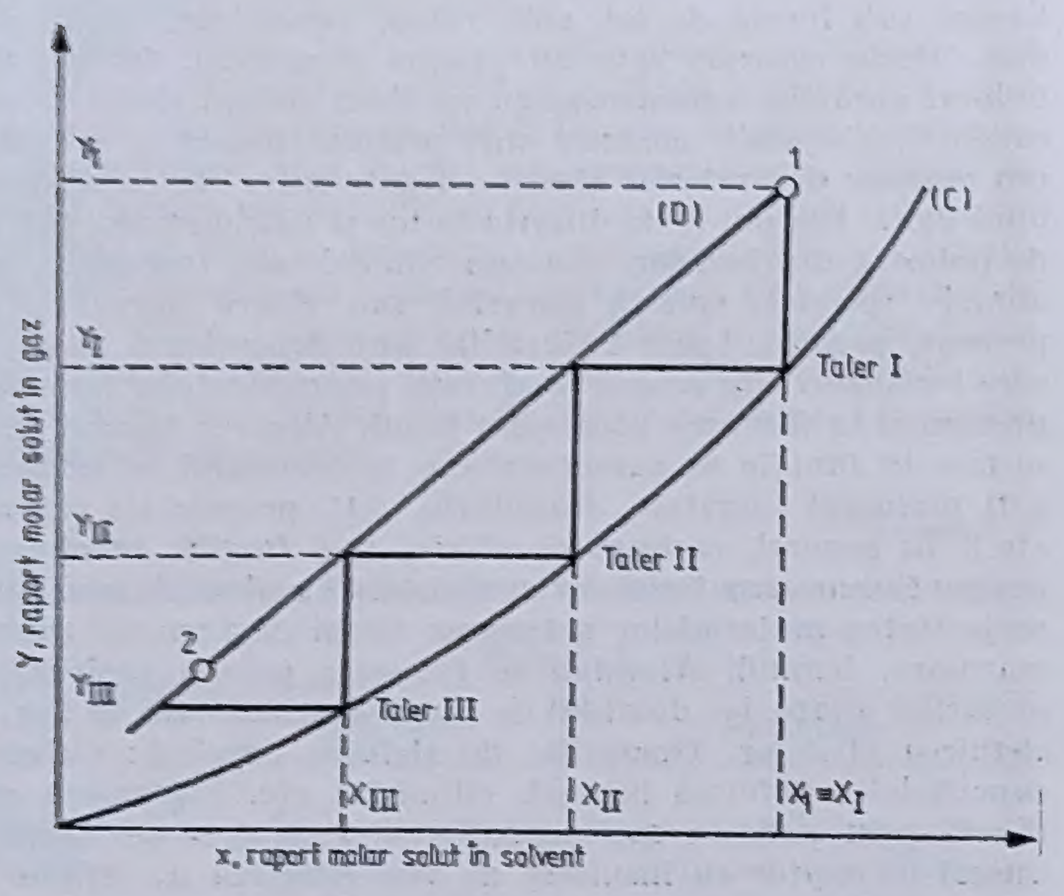


Fig. 1. Obținerea pe cale grafică a numărului de unități teoretice de transfer necesare separării. (C), curba de echilibru, (D), dreapta de operație.

este numărul de echilibre teoretice necesare separării. Pentru același sistem și aceleași condiții de operare, H_u reprezintă înălțimea umpluturii care realizează separarea dorită (cu notațiile din fig. 2, 3), respectiv :

$$H_u = \frac{L_s}{K'_L A \sigma} \int_{(X^*-X)_1}^{(X^*-X)_2} \frac{dX}{X^* - X} \qquad (1)$$

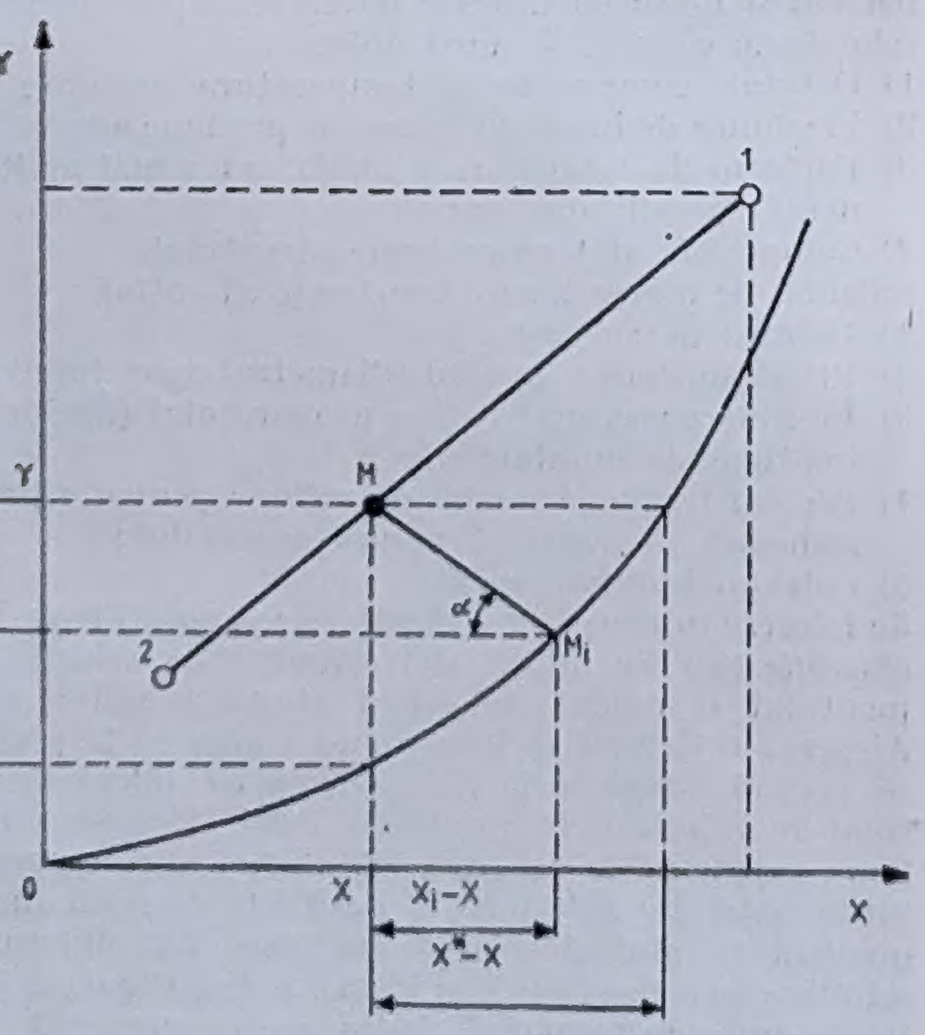


Fig. 2. Diagramă pentru calculul absorberelor cu umplutură.

$$H_u = \frac{G_i}{K'_G A \sigma} \int_{(Y-Y^*)_1}^{(Y-Y^*)_2} \frac{dY}{Y - Y^*} \qquad (2)$$

în care : K'_G K'_L sînt coeficienți totali de transfer raportați la gaz și la lichid, calculați la raporte molare (v. *Difuziune*) ; A — aria secțiunii coloanei ; σ — suprafața specifică a umpluturii, m^2/m^3. Metoda Chilton-Colburn determină numărul unităților de transfer raportat la faza de gaz $(NUT)_G$, cu

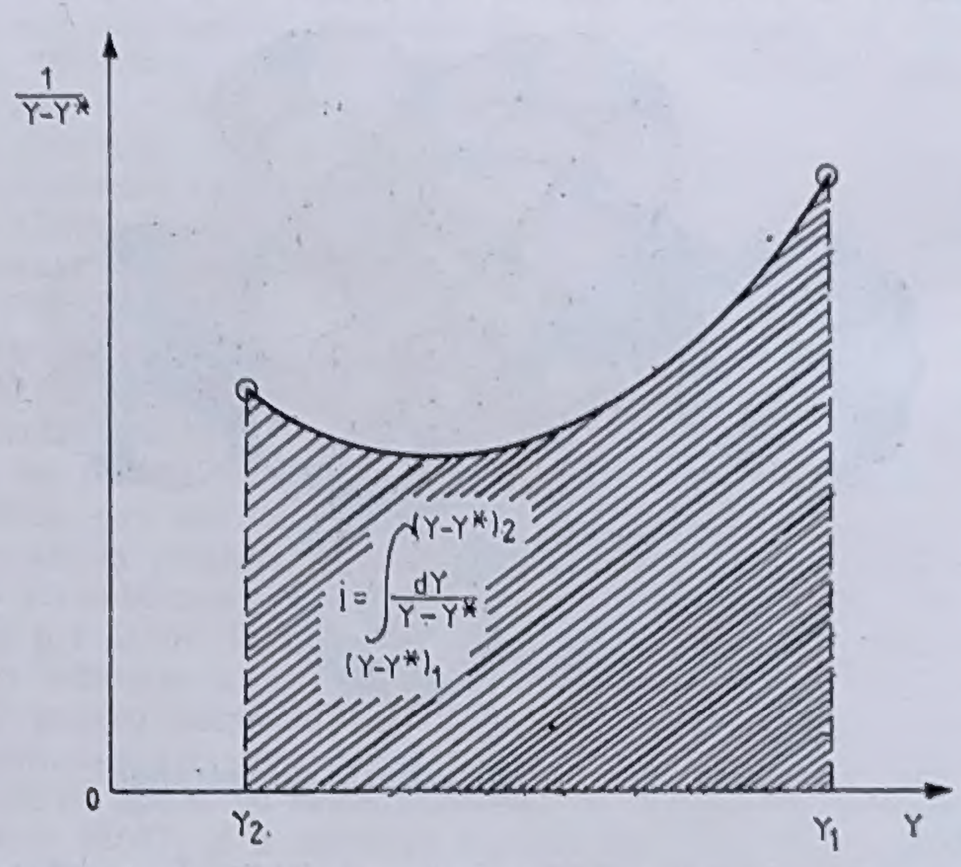


Fig 3. Calculul grafic al integralei din relația (2).

ajutorul diagramei 4, în funcție de raportul fracțiilor molare ale solutului în gaz, la intrarea și ieșirea coloanei, y_1/y_2, și parametrul F, factorul de absorbție. Înălțimea umpluturii se deduce amplificînd $(NUT)_G$ cu înălțimea unității de transfer $(IUT)_G$, cunoscută din experiența tehnologică cu coloane de absorbție și sisteme gaz-lichid similare. Pentru cazul absorb-

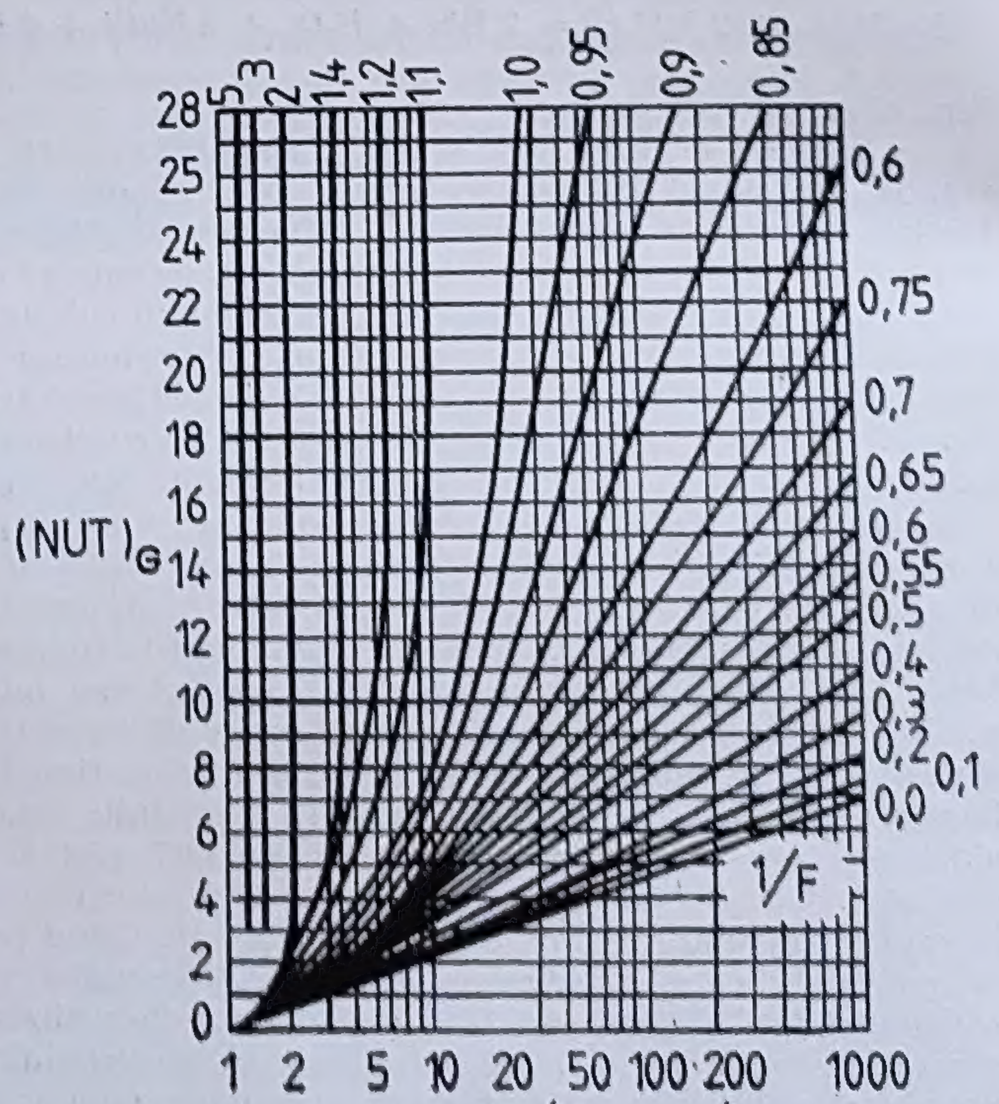


Fig. 4. Diagrama Colburn pentru calculul $(NUT)_G$

ției neizoterme, cu notațiile din figura 5 și considerînd cazul talerului ideal (care realizează instantaneu echilibrul termodinamic al fazelor în contact), ecuațiile de bilanț global și

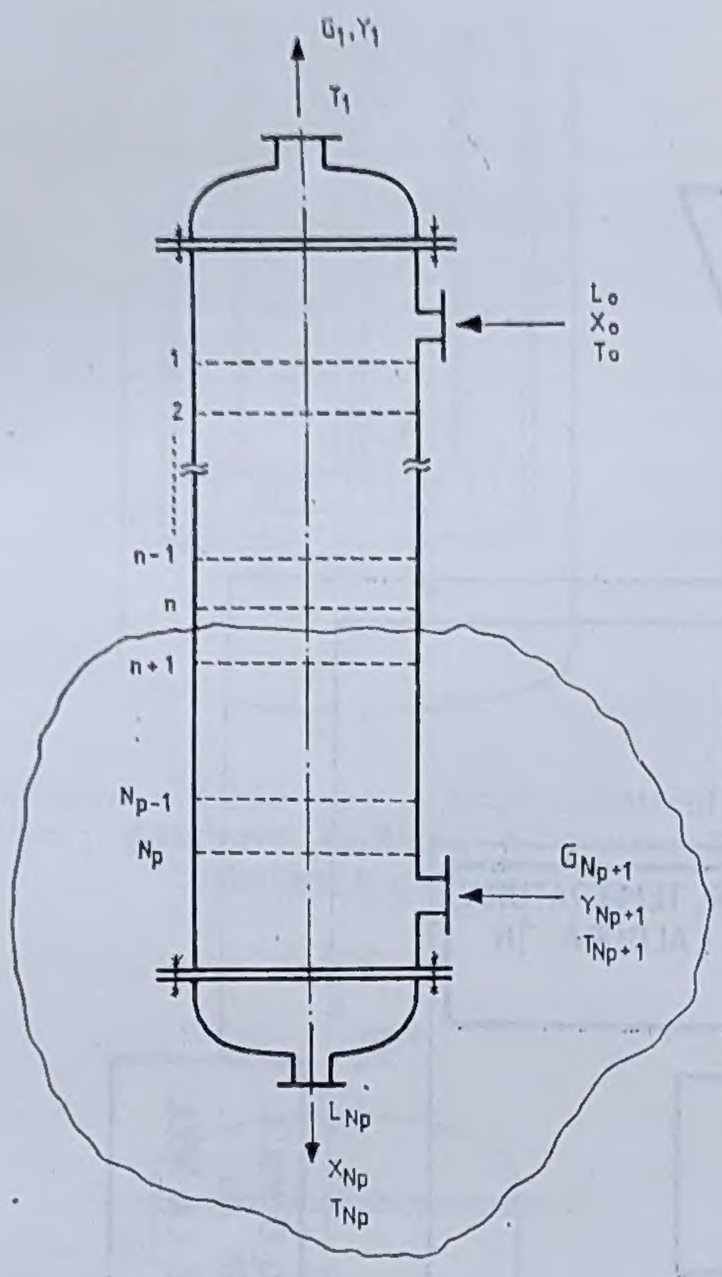


Fig. 5. Absorbția neizotermă.

al solutului pentru zona de bază a coloanei (pînă sub talerul *n*, zona circumscrisă în figura 5) sînt:

$$L_n + G_{N_p+1} = L_{N_p} + G_{n+1} \tag{3}$$

$$L_n x_n + G_{N_p+1} + Y_{N_p+1} = L_{N_p} x_{N_p} + G_{n+1}\, y_{n+1} \tag{4}$$

și permit calculul lui L_n și x_n. Bilanțul entalpiilor pe aceeași zonă conduce la:

$$L_n H_{L,n} + G_{N_p+1} H_{G,N_p+1} = L_{N_p} H_{L,N_p} + G_{n+1} H_{G,n+1} \tag{5}$$

ecuație ce permite calculul temperaturii t_n și trecerea la calculul talerului $n-1$. Problema este determinată dacă se presupune temperatura T_1 a gazului efluent. Dacă T_1 calculat pe talerul de vîrf diferă de T_1 presupus, se repetă tot calculul cu o nouă valoare pentru T_1. Cantitatea H cu diverși indici este entalpia molală a fluxului respectiv (valori medii, raportate de regulă la o stare de referință (1 atm și 0°C) la care toate substanțele au $H=0$). Dacă, în condițiile de referință, solutul este un gaz, H va include doar căldura sensibilă; în caz contrar apar călduri latente. Numărul de unități ideale de transfer (talere) este transformat în număr de talere reale folosind formula de eficiență a talerului dedusă de Murphree:

$$E_M = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \tag{6}$$

relație în care: y_n — fracția molară a solutului în gaz pe talerul n; y_n^* — fracția de solut în echilibru cu x_n (teoretic). Efectul de abatere de la echilibru provocat de antrenarea E, definită ca număr de moli de lichid antrenați/(număr de moli de lichid antrenați + debit net de lichid) poate fi înglobat în eficiența talerului:

$$E_{ME} = \frac{E_M}{1 + E_M\left[\dfrac{E}{1-E}\right]} \tag{7}$$

Stabilind eficiența în cîteva puncte în lungul coloanei, se poate proceda ca în figura 6. Raportul AB/AL este chiar eficiența calculată. Se stabilește astfel poziția curbei punctate după care se construiește linia în trepte ce va avea un număr sporit de paliere. Orientativ, eficiența talerelor la absorbție

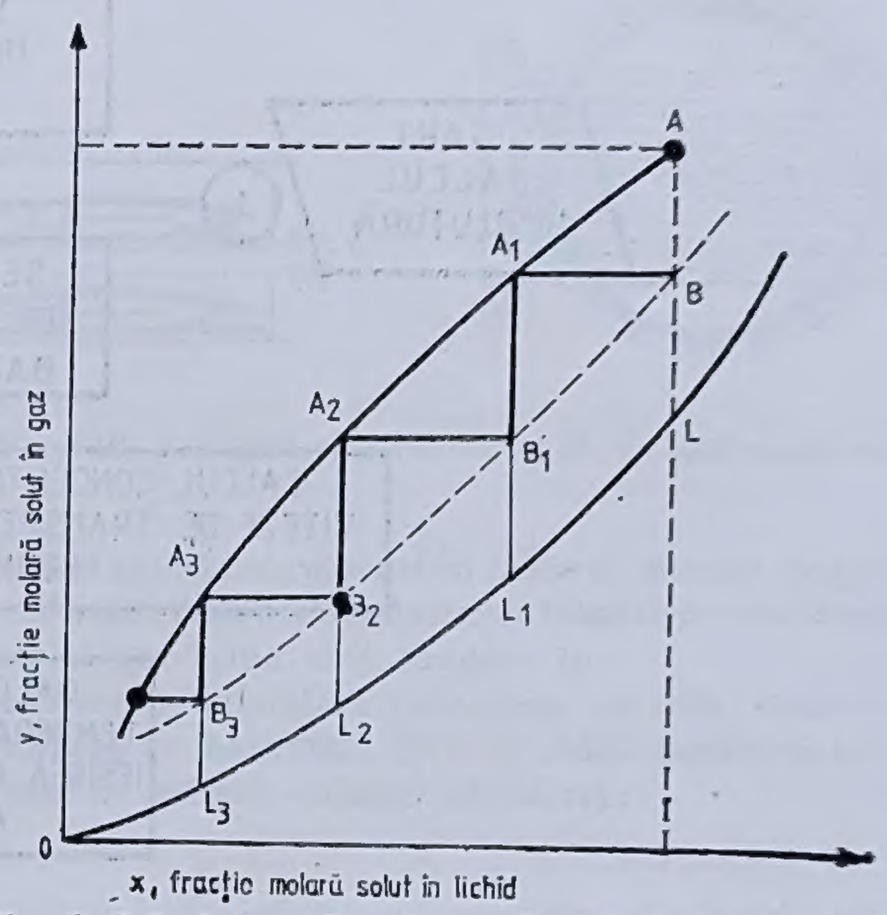


Fig. 6 Calculul grafic al numărului de talere reale.

este cuprinsă între 15—50 %. Pentru cazul general al absorbției multicomponente neizoterme, înălțimea umpluturii se determină folosind printre altele algoritmul lui Stockar și Wilke prezentat în figura 7. Modelul este dinamic, efectuîndu-se integrarea bilanțurilor nestaționare. Se recomandă, de asemenea, programele conținute în referința bibliografică. Calculul hidrodinamic al absorberelor urmărește obținerea căderii de presiune în aparat și verificarea la înecare a coloanei. Influența dispersiei axiale asupra performanțelor coloanelor cu umplutură conduce la înălțimi de unități de transfer $(IUT)_G$ mai mari decît cele determinate asumînd ipoteza curgerii cu deplasare totală. Distribuția neuniformă a fazelor pe secțiunea aparatului scade eficiența operației (v. *Coloană, Curgere bifazică*). Proiectarea absorberelor se face la circa 60 % din viteza de înecare. Funcționarea economică eficientă a absorberului se determină cunoscînd:

1) Viteza optimă a gazului;

$$G_{t,optim} = 2684\left[\frac{\rho}{0{,}075}\right]^{1/2}\left[\frac{C_1}{C_2 0 b}\right]^{1/3},\ \mathrm{m^3/h\cdot m^2} \tag{8}$$

ρ — densitatea gazului, kg/m³; C_1 — costul aparatului cu umplutură, lei/an · m³; C_2 — costul operării energetice, lei/kWh; θ — fond orar anual de operare, ore/an; b — căderea de presiune, mm H_2O/m înălțime umplutură, ce corespunde unei! înecări de G — 4 875 kg/h·m².

2) Concentrația economică optimă a solutului în gazul efluent, pentru umpluturi:

$$y_2 - mx_2 = \frac{C_3 (IUT)_G}{C_4 0 G_M (1 - mG_M/L_M)} \tag{9}$$

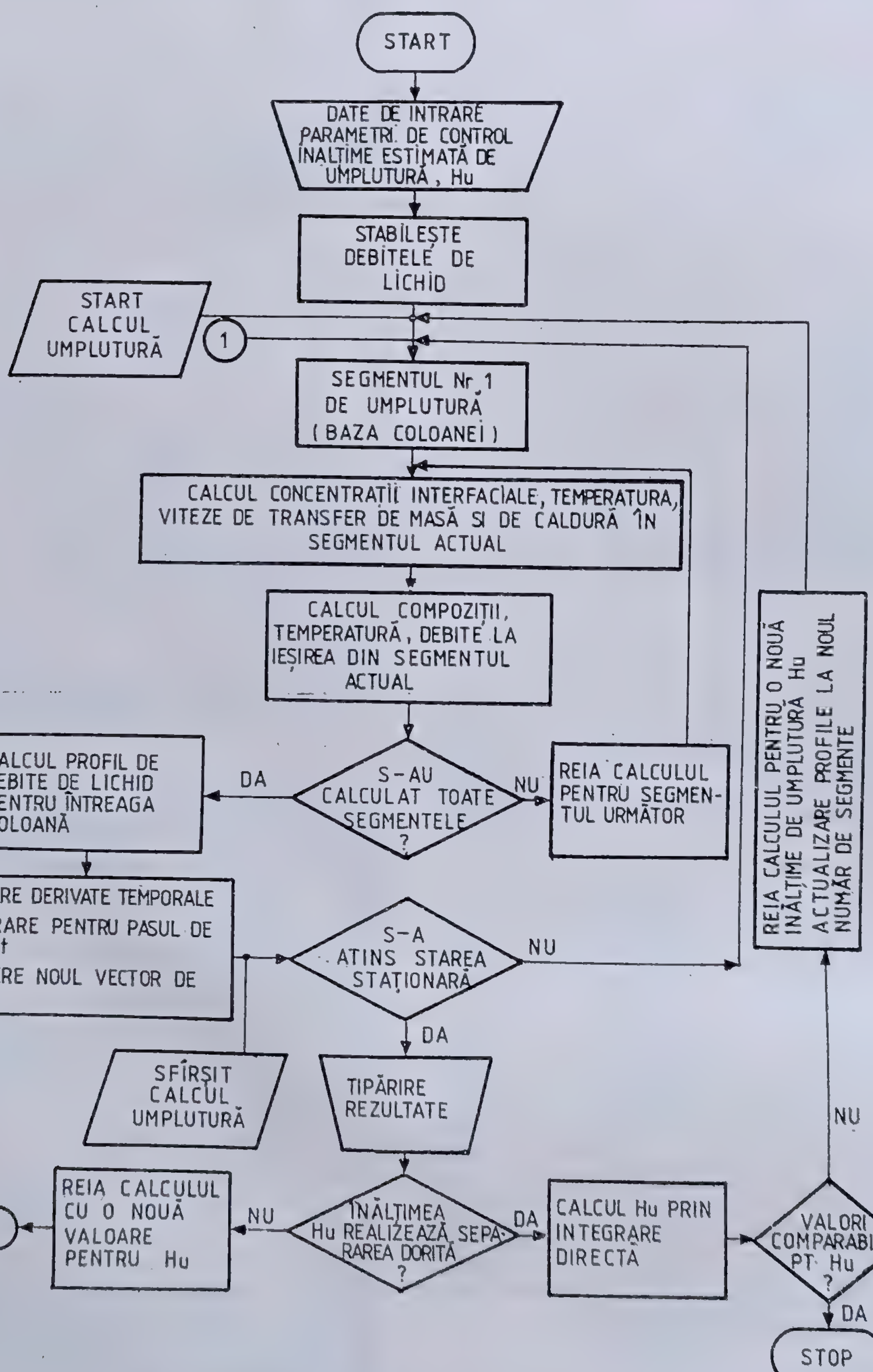


Fig. 7. Schemă de calcul pentru absorbția neizotermă.

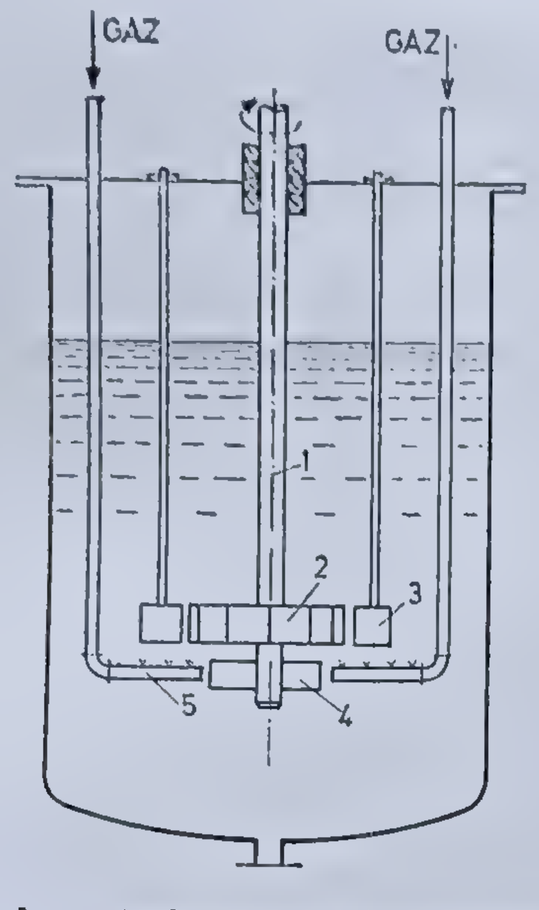


Fig. 8. Absorber turbo-gaz: 1-Axul agitatorului; 2-rotorul turbinei; 3-statorul turbinei, 4-impeler; 5-țevi de barbotare a gazului.

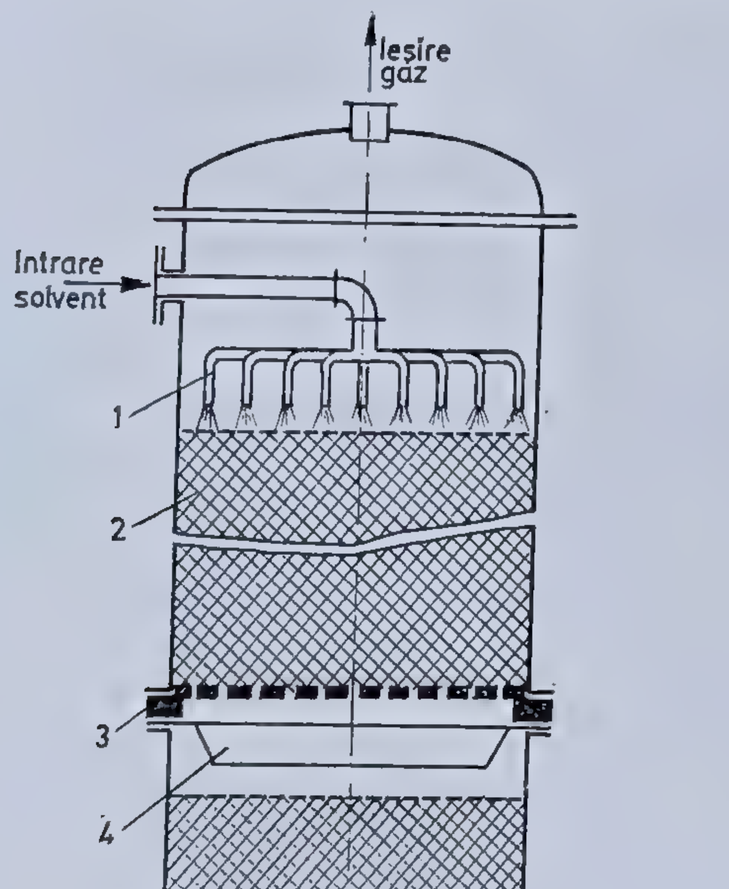


Fig. 9. Schița unui absorber cu umplutură; 1-distribuitor de lichid: 2-umplutură; 3-grătar de susținere; 4-redistribuitor de lichid.

x, y — fracții molare ale solutului la ieșire, în gaz; C_3 — costul specific al aparatului și energiei pentru acoperirea căderilor de presiune, lei/an·m³; C_4 — prețul solutului dizolvat în solvent la ieșirea din absorber, lei/kmol solut; G_M, L_M — debite molare de gaz și lichid în coloană kmol/h·m². Pentru aparate cu talere:

$$y_2 - mx_2 = \frac{C_5}{C_4 0 G_M E_{ME} \ln [L_M/mG_M]} \qquad (10)$$

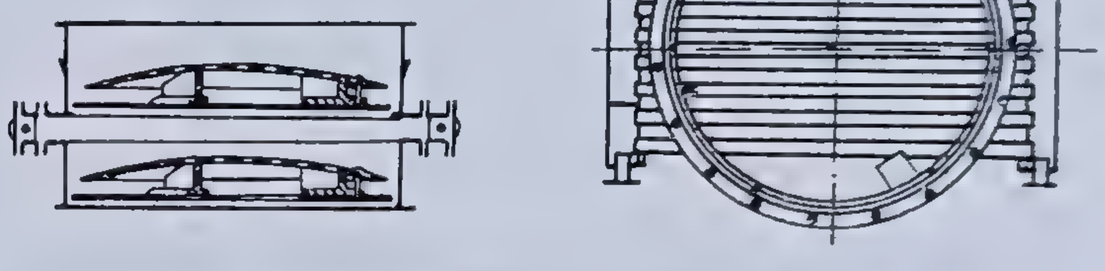


Fig. 10. Segment dintr-o coloană de carbonatare.

C_5 — costul specific al coloanei cu talere și energiei de pompare lei/an·m² taler. Aparatele industriale folosite pentru realizarea contactului gaz-lichid sînt grupate în:

1) Absorbere de suprafață (absorbere cu film descendent);
2) Absorbere cu barbotare (țevi și plăci perforate imersate în vase cu agitare, coloane cu talere);

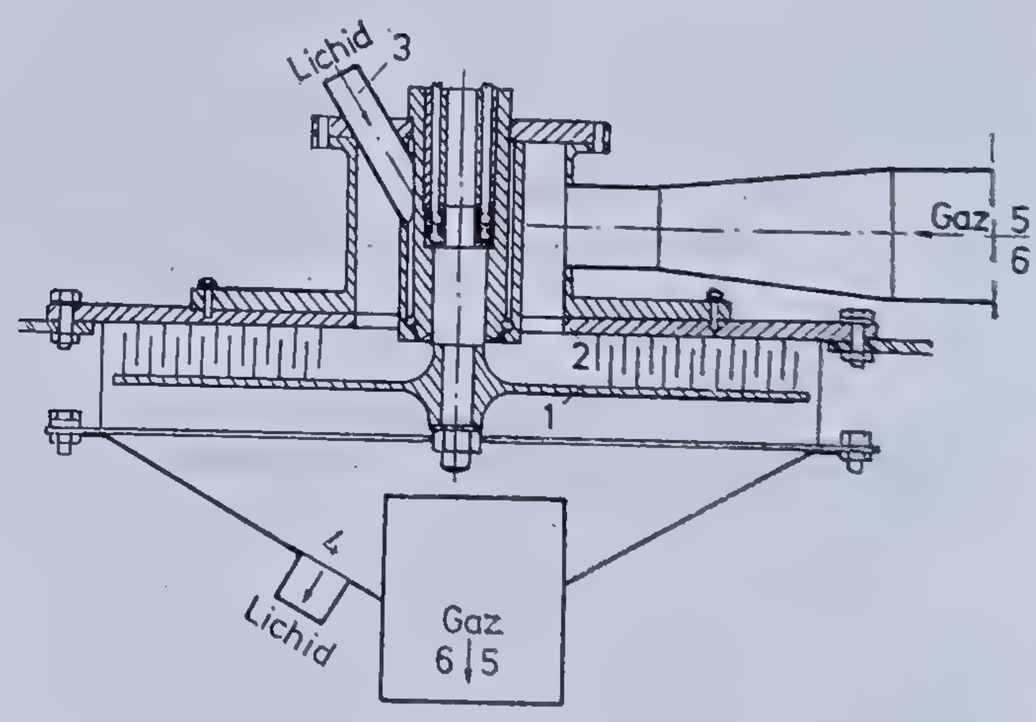


Fig. 11. Absorber centrifug: 1-rotor; 2-stator; 3-intrare solvent; 4-ieșire lichid; 5-intrare (echicurent) sau ieșire (contracurent) gaze; 6-ieșire (echicurent) sau intrare (contracurent) gaze.

3) Absorbere prin pulverizare (scrubere);
4) Absorbere cu umplutură.

Bibl.: Bratu, Em. A., *Operații și utilaje în industria chimică*, vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1970; Strătulă, C., Marinoiu V. și Soreseu, Gh., *Metode și programe de calcul al proceselor de distilare, fracționare și absorbție*, Ed. Tehnică, București, 1976; Dutkal, E. P., *Coloane cu umplutură în tehnologia chimică*, Ed. Tehnică, București, 1977; Stockar, U. V. și Wilke, C. R., *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 16 (1), 1977, p. 94.

ABSORBȚIA LUMINII, transformare parțială sau totală a energiei radiațiilor electromagnetice în alte forme de energie la contactul lor cu o substanță. La contactul unui foton cu o moleculă, aceasta suferă fie o difuzie (modificîndu-și traiectoria ca urmare a unui șoc elastic cu molecula, fără a pierde din energia sa), fie absorbție (energia sa mărește energia internă a moleculei). La valori ale energiei fotonului, care corespund diferenței între două niveluri energetice ale moleculei, ea trece într-o stare excitată, revenind la starea stabilă fie emițînd cuanta absorbită (de energie egală sau ușor redusă, fenomen cunoscut sub numele de fluorescență), fie în urma unor repetate șocuri termice. Efecte similare se petrec la nivel atomic. Ele explică și stau la baza unor efecte și tehnici cum ar fi efectul fotoelectric, spectroscopia atomică, moleculară, în infraroșu, în ultraviolet (spectre Raman) etc. (v. *Spectroscopie*). Fenomenul de absorbție a radiațiilor electromagnetice este guvernat de legea Lambert-Beer în cazul soluțiilor transparente, de concentrație c și constituind un obstacol de grosime l pentru radiație :

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l \qquad (1)$$

E se numește absorbanță, densitate optică sau extincție. Dacă l este dat în cm și c în mol/l, ε este coeficientul molar de extincție, caracteristic substanței respective. I_0 și I sînt intensitățile radiației înainte și după străbaterea soluției. O măsură a modului în care un corp absoarbe lumina este dată de factorul de absorbție α, egal cu factorul de emisie (legea lui Kirchhoff)

$$\alpha = \frac{\text{energia radiației absorbite}}{\text{energia radiației incidente}} \qquad (2)$$

Valori ale acestui coeficient sînt date în tabelul 1.
Corpul negru absolut este o abstracție fizică, presupusă a absorbi totalitatea undelor incidente. În afara importanței a. l. în spectroscopie se citează rolul determinant pe care îl joacă în transferul termic radiativ (v. *Radiație termică, Transfer termic, Ablație*) și, de asemenea, în desfășurarea reacțiilor fotochimice (v. *Reacții fotochimice*), atunci cînd energia radiației absorbite este suficient de mare pentru a scinda legătura chimică.

Tabelul 1

Factorii de absorbție pentru cîteva materiale

Materialul	Temperatura °C	Factorul de absorbție
Alamă, suprafață naturală	22	0,06
Aluminiu lustruit	225—575	0,04—0,057
Apă	0—100	0,95—0,963
Argint lustruit	225—625	0,02—0,0324
Cărămidă Dinas neglazurată	100	0,80
Cărămidă refractară	1100	0,75
Cupru electrolitic lustruit	80—115	0,018—0,023
Cupru oxidat	200—600	0,57—0,87
Negru de fum	95—270	0,952
Lac negru mat	40—95	0,96—0,98
Mercur pur	0—100	0,09—0,12
Oțel șlefuit, plăci	770—1040	0,52—0,56
Oțel turnat, șlefuit	770—1040	0,53—0,60
Platină în foi, lustruită	225—625	0,054—0,104
Porțelan smălțuit	22	0,924
Sticlă	22	0,937

Bibl.: Nenițescu, C. D., *Chimie generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972.

ABSORBȚIA RADIAȚIILOR NUCLEARE se manifestă prin atenuarea intensității și energiei lor într-o măsură mai mare sau mai mică, funcție de tipul radiației și de natura mediului absorbant.

1. *Absorbția radiațiilor X și γ.* Interacțiunea radiațiilor X și γ (electromagnetice) cu materia are loc prin următoarele procese : efect fotoelectric, efect Compton, formare de perechi de ioni și difuzie coerentă.
La trecerea unui fascicul monoenergetic de radiații X sau γ prin materie, intensitatea lui este atenuată după legea exponențială Lambert-Beer :

$$I = I_0 e^{-\mu x} \qquad (1)$$

unde I_0 este intensitatea inițială a fasciculului înainte de a trece prin materie (ecran de protecție, aer, apă etc.); μ — coeficientul liniar de atenuare; x — grosimea stratului de materie prin care a trecut fasciculul de radiații de intensitate I_0. Termenul $e^{-\mu}$ indică fracțiunea din fasciculul de radiații care a parcurs o unitate de lungime a stratului de materie, fără să interacționeze cu acesta.
Coeficientul liniar de atenuare μ reprezintă probabilitatea de interacționare a fotonului gamma pe unitatea de parcurs și este considerată ca sumă a probabilităților de interacțiune a fotonului, conform celor trei procese menționate mai sus :

$$\mu = \tau + \sigma + \pi \qquad (2)$$

unde τ, σ, π reprezintă coeficienții liniari de atenuare, respectiv prin : efect fotoelectric, efect Compton și formare de perechi.
μ este o mărime constantă pentru același material și valabilă numai pentru aceleași energii. Atenuarea strict exponențială a unui fascicul de radiații X și γ are loc, de obicei, numai pentru cele monoenergetice. În practică, de cele mai multe ori se întîlnesc fascicule cu spectre energetice largi, la care absorbția lor în materie este însoțită de o difuzie (împrăștiere) a radiațiilor de care în calcule se ține seama prin factorul de acumulare $f(x)$ și care este funcție de grosimea stratului absorbant x și de coeficientul de absorbție μ. Raportul dintre coeficientul liniar de atenuare și densitatea materialului absorbant, adică μ/ρ, exprimă coeficientul masic de atenuare μ_m. Ținînd seama de acești factori, formula de atenuare a unui fascicul de radiații electromagnetice X și γ, în final se poate scrie sub forma :

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} x} f(x, \mu) \qquad (3)$$

unde μ/ρ are dimensiunile cm²/g. Un material absorbant poate fi constituit din mai multe elemente chimice, fiecare din ele avînd un coeficient masic specific de atenuare. În acest caz, μ_m este suma coeficienților masici individuali

$$\mu_m = \sum_{i=1}^{n} (\mu/\rho_i)\, \rho_i \qquad (4)$$

Urmare a faptului că în practică se întîlnesc în mod frecvent cazuri cînd radionuclizii respectivi emit radiații γ de energii diferite, calculul atenuării fasciculului de radiații, în acest caz, trebuie să țină seama de suma intensităților parțiale date de fotonii de energie E_1, E_2, E_3 etc., astfel :

$$I = I_1 + I_2 + \ldots + I_n =$$

$$= I_{01} e^{-\mu_1 x} + I_{02} e^{-\mu_2 x} + \ldots I_{0n} e^{-\mu_n x} \qquad (5)$$

Absorbția radiațiilor X și γ prin efect fotoelectric are la bază interacțiunea fotonilor gamma, de mică energie ⩽ 0,5 MeV, cu electronii straturilor *K* sau *L* ale atomilor elementelor din care este constituit absorbantul, ce posedă un număr atomic *Z* mare. Urmare acestei interacțiuni, electronul este expulzat din atom cu o energie cinetică egală cu cea inițială a fotonului incidental, minus energia de legătură a electronilor *K* sau *L*. În acest fel, electronul ejectat posedă o energie suficient de mare pentru a putea produce ionizarea sau excitarea moleculelor și atomilor mediului de-a lungul parcursului său.

Efectul Compton se produce cu preponderență atunci cînd fotonii gamma posedă energii cuprinse între 0,5—5 MeV și are loc prin interacțiunea unui foton γ cu un electron periferic al atomului materialului absorbant sau cu un electron liber din acest material. Prin această interacțiune, o parte din energia cinetică a fotonului γ este transferată electronului ciocnit, iar fotonul incidental își schimbă direcția de mișcare avînd pierdută o parte din energie. O nouă interacțiune a aceluiași foton γ cu un alt electron duce la o nouă pierdere de energie a fotonului incident și astfel, după mai multe acte de interacțiune (ciocnire), fotonul este absorbit de unul din atomii mediului absorbant prin efect fotoelectric. Efectul Compton crește doar puțin, odată cu creșterea lui *Z*, și atinge maximum în apă pentru fotonii ce posedă energii de aproximativ 0,5 MeV. Electronii rezultați prin efect Compton se comportă ca și particulele beta, producînd ionizări și excitări ale moleculelor și atomilor.

Absorbția radiațiilor X și a fotonilor γ prin producere de perechi de ioni are loc atunci cînd fotonul γ incidental posedă o energie inițială de cel puțin 1,02 MeV. În acest proces, fotonul γ interacționează cu cîmpul pozitiv al nucleului atomic al atomilor materialului absorbant și în final el este absorbit (stins), producînd o pereche de ioni formată dintr-un pozitron și un electron. Pragul de energie de 1,02 MeV necesară pentru producerea unei perechi pozitron-electron rezultă din valoarea masei de repaus a electronului, deoarece, prin anihilarea pozitronului astfel produs, are loc formarea a doi fotoni γ cu o energie de 0,51 MeV fiecare. Acești fotoni γ de anihilare sînt în consecință absorbiți de mediul respectiv, fie prin efect fotoelectric, fie prin combinarea efectului fotoelectric cu efectul Compton. Atît pozitronul, cît și electronul ce formează perechea respectivă pot produce ionizări și excitări ale moleculelor mediului absorbant.

Unii fotoni de energie foarte mică (sub 0,1 MeV), în procesul de interacțiune cu electronii orbitali ai atomilor mediului absorbant, suferă o *difuzie* (*împrăștiere*) *coerentă*, fără a se face vreun transfer de energie de la fotonul incidental și electronul interacționat, care rămîne pe locul său. Acest tip de interacțiune se mai numește și „difuzie Rayleigh" și are loc în substanțele ce conțin elemente cu *Z* mare.

2. *Absorbția radiațiilor corpusculare. Absorbția particulelor α și a protonilor.* Particulele α (nuclee de heliu) emise de oricare dintre radionuclizi sînt monoenergetice. La trecerea lor prin materie și ca urmare a interacțiunii lor cu atomii materialului absorbant, acestea își pierd energia lor cinetică prin cedarea ei atomilor respectivi, producînd de-a lungul parcursului lor ionizări și excitări ale acestor atomi. Ionizarea se produce datorită următoarelor procese ce au loc în momentul interacțiunii particulelor α cu materia :

a) prin ciocniri directe cu electronii orbitali, ejectînd unul sau mai mulți electroni din învelișul atomilor substanței în care are loc absorbția particulelor α, lăsînd în urma lor atomi încărcați pozitiv (ioni) și electroni scoși din legăturile lor chimice, la care au participat înainte de ionizare ;

b) prin interacțiunea cîmpului electrostatic al particulelor α cu cel al electronilor orbitali, avînd în vedere că particulele α au sarcină dublă și masă comparativ mai mare decît a electronilor, puterea lor de ionizare este, de asemenea, mai mare. Excitarea atomilor și moleculelor mediului absorbant de către particulele α are loc în cazul cînd energia particulelor α transmisă electronilor orbitali este insuficientă pentru ca să producă o scoatere (ejecție) a electronilor din atom. În acest caz, energia transmisă electronilor va face doar să crească energia lor orbitală, determinîndu-i astfel să treacă pe nivele energetice superioare, corespunzătoare energiei de excitație.

În procesul de ionizare, pentru formarea unei perechi de ioni se cere un consum mai mare de energie decît pentru ionizarea mediului de către particulele α. Acest consum variază în funcție de natura mediului absorbant. Astfel, pentru formarea unei perechi de ioni în xenon este necesară o energie egală cu 22 eV, cu 46 eV în heliu pur și 35 eV în aer. Această valoare a energiei este constantă pentru același mediu și se notează cu *W*, reprezentînd ionizarea specifică, care depinde în principal de energia cinetică a particulelor, de numărul atomic *Z* al substanței absorbante și de potențialul de ionizare al substanței respective. Matematic, ionizarea specifică se poate exprima astfel :

$$I_S = \frac{dE/dx}{W} \qquad (6)$$

în care $\frac{dE}{dx}$ reprezintă puterea de frînare liniară (*S*) a mediului absorbant exprimată în eV/cm și care indică energia transmisă de particulele α mediului, sub formă de energie de ionizare și excitație de-a lungul parcursului :

$$S = \frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 Z^2}{m_0 v^2} NB \qquad (7)$$

unde *N* este numărul de atomi/cm³ ai mediului absorbant, iar *B* numărul atomic de atenuare, care este funcție de viteza particulelor α, de numărul atomic *Z* și de potențialul de ionizare ale mediului absorbant.

Ionizarea specifică a particulelor α depinde în mare măsură de mărimea parcursului străbătut de acestea în mediul respectiv și care la rîndul său variază funcție de natura mediului :

$$I = \frac{E_\alpha}{WR} \text{ perechi ioni/cm}, \qquad (8)$$

în care *R* este parcursul particulelor α în mediul absorbant, adică distanța străbătută de particulele α (în general valabil pentru toate particulele încărcate), pînă ce acestea ajung în repaus.

Puterea masică de frînare pentru particulele α se calculează cu ajutorul relației :

$$\frac{S}{\rho} = \frac{1}{\rho}\frac{dE}{dx}, \quad \frac{\text{MeV}}{\text{g/cm}^2} \qquad (9)$$

În calculele dozimetrice se utilizează în general puterea masică de frînare, S/ρ, care este raportul a două valori, una a mediului absorbant și alta a unui mediu de referință, care este, de obicei, aerul. În acest caz, valoarea relativă S/ρ se calculează cu ajutorul relației :

$$\left(\frac{S}{\rho}\right)_{\text{mediu}} = \frac{(B/A)_{\text{mediu}}}{(B/A)_{\text{aer}}} \qquad (10)$$

A fiind greutatea atomică efectivă, iar ρ densitatea mediului absorbant.

Parcursul *R* al particulelor α în diferite medii se calculează empiric, conform formulelor :

$$R_{\text{aer}} = 0{,}56\, E_\alpha ;\ E_\alpha < 4 \text{ MeV}$$

$$R_{\text{aer}} = 0{,}318\, E_\alpha^{3/2} ;\ 4 < E_\alpha < 7 \text{ MeV}$$

sau cu ajutorul relației Bragg-Kleeman pentru alte medii decît aerul :

$$R_m = \frac{R_a \rho_a}{(S/\rho)_m \rho_m} = \frac{3{,}2 \cdot 10^{-4} \sqrt{A_m}}{\rho_m} R_a \qquad (11)$$

în care indicele m înseamnă mediu, iar a aer.
Debitul dozei absorbite la iradierea unui corp cu particule α de la o sursă punctiformă și izotropă se calculează cu ajutorul relației :

$$D = \frac{0{,}17\, n_\alpha A(\text{curie})}{r^2} \left(\frac{S}{\rho}\right)_\alpha, \frac{\text{rad}}{\text{h}}, \qquad (12)$$

în care n_α este fracțiunea din totalul particulelor α emise de sursă, care posedă energia E(MeV), iar S/ρ reprezintă puterea masică de frînare pentru particulele α de energie E_α ; r fiind distanța de la sursă la punctul unde se măsoară doza, iar A activitatea sursei, în curie.
În ceea ce privește atenuarea și absorbția protonilor în medii absorbante, în general acestea sînt similare cu ale particulelor α și au loc conform aceloraşi legi și reguli.
De exemplu, pentru comparație, grosimea straturilor absorbante din diferite materiale exprimată în mg/cm², echivalentă cu parcursul de 1 cm în aer atît pentru particulele α cît și pentru protoni, este după cum urmează :

Mediul	Particule α R_m	Protoni R_m
Țesutul biologic	1,00	1,00
Aluminiu	1,55	1,48
Cupru	2,20	2,00
Argint	2,80	2,60
Platină	4,00	3,30

Absorbția radiațiilor β^- *și* β^+. În comparație cu particulele α, radiațiile β^- sînt mai penetrante, avînd un parcurs mai mare, care se determină cu ajutorul relațiilor empirice :

$$R_{\beta^-} = 412 E^{1{,}265 - 0{,}0154 \ln E_{\beta^-}}, \quad \text{mg/cm}^2$$
valabilă pentru valorile : $0{,}01 < E < 2{,}5$ MeV

$$R_{\beta^-} = 530E - 106$$
pentru valorile $E > 2{,}5$ MeV

Spre deosebire de particulele α, radiațiile $\beta^-(\beta^+)$ au un spectru continuu. Energiile medii ale fasciculelor surselor β se aproximează ca fiind $1/3\, E_{max}$ pentru β^- și $0{,}4\, E_{max}$ pentru β^+. Atenuarea radiațiilor β în materie are loc cu pierdere de energie pe întreg parcursul lor, datorită ciocnirilor cu electronii orbitali ai atomilor mediului absorbant, producînd astfel ionizarea sau excitarea atomilor respectivi.
Prin interacțiunea (absorbția) radiațiilor β cu nucleele mediului absorbant are loc o emisie de radiații X de frînare care, după tradiție, sînt denumite *Bremsstrahlung*. Electronii care au o energie sub 1 MeV nu sînt eficienți în producerea radiației X de frînare. Eficiență mai mare în producerea radiației X de frînare se obține în cazul absorbției (frînării) radiației β (a electronilor), de energii $E \geqslant 1{,}5-2$ MeV, în materiale constituite din elemente cu Z mare. Radiația X de frînare poate lua naștere atît prin încetinirea (frînarea) cît și prin accelerarea particulelor încărcate într-un cîmp electric. Astfel, cînd un electron (particulă β) trece prin apropierea unui atom, nucleul atomului exercită asupra electronului o anumită interacție, deoarece sarcina Z a nucleului imprimă o accelerație, iar traiectoria electronului este deviată de la forma rectilinie la cea curbilinie. În timpul acestei accelerații, electronul radiază energie, care poate varia de la zero pînă la valoarea energiei lui cinetice totale E_e. În acest caz, energia totală emisă sub formă de radiație X de frînare, raportată la un atom, este proporțională cu $(Z/m)^2$, unde Z este numărul atomic al elementului ce constituie materialul absorbant, iar m este masa electronului (respectiv a particulei încărcate). Spre deosebire de alte particule încărcate, de exemplu α, care atunci cînd traversează un mediu sînt absorbite (frînate) complet într-un strat de o anumită grosime (parcursul R) și fără ca acestea să producă radiație de frînare în cantitate apreciabilă, pentru radiațiile β (electroni), intensitatea fasciculului se reduce treptat. Pentru un fascicul de electroni incident, pe o suprafață subțire, fracțiunea de energie cinetică a radiației β, convertită în radiație de frînare, este dată de relația empirică :

$$E_x \approx 7 \cdot 10^{-4} Z E_0 \qquad (13)$$

iar în cazul unei surse β :

$$E_x \approx 3{,}33 \cdot 10^{-4} Z E_{max} \qquad (14)$$

De exemplu, pentru un fascicul β de energie 1 MeV absorbit în plumb, E_x este 6% din valoarea E_e și 3% din E_{max} în cazul unei surse β.
Pentru radiațiile β, capacitatea lor de ionizare specifică este mult mai mică decît cea a particulelor α, fiind cuprinsă între 60 și 7000 perechi ioni/cm și care variază invers proporțional cu pătratul vitezei electronilor în domeniul de energii pînă la 10 MeV. La valori mici ale energiei radiațiilor β^-, ionizarea specifică, funcție de E_β, descreşte odată cu creşterea treptată a energiei pînă în jur de 1 MeV, cînd aceasta înregistrează un minim, după care urmează o creştere a ionizării specifice simultan cu creşterea lui E_β, datorită efectelor relativiste. Ionizarea specifică pentru radiațiile β se poate calcula cu ajutorul relației semiempirice :

$$I_s \approx 33 + 6{\cdot}4 E_{max}^{-0{,}9} \quad \text{pentru } 0{,}05 < E < 2 \text{ MeV} \qquad (15)$$

Puterea de frînare liniară pentru radiațiile β, atribuită proceselor de ionizare și excitație, este exprimată de relația :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi e^4 NZ}{m_0 v^2} B' \qquad (16)$$

în care N reprezintă numărul de atomi/cm³ ai mediului absorbant cu numărul atomic Z, iar B' este o funcție ce ține seamă de viteza electronilor și de potențialul total de ionizare al mediului.
În calculele dozimetrice se folosește termenul de „grosimea stratului de înjumătățire" a intensității unui fascicul β, care se calculează astfel :

$$\mu d_{1/2} = \ln 2 ; \quad d_{1/2} = \frac{0{,}693}{\mu}, \text{ cm}$$

sau

$$x_{1/2} = \frac{0{,}693}{\mu} \rho, \text{ g/cm}^2 \qquad (17)$$

Atenuarea unui fascicul de radiații β are loc exponențial și este descrisă de relația :

$$I = I_0 e^{-\mu d} \qquad (18)$$

în care μ este coeficientul de absorbție liniară (în cm^{-1}), iar d grosimea stratului absorbant (în cm). Puterea de atenuare a unui material oarecare, față de radiațiile β, este proporțională cu coeficientul masic de absorbție μ/ρ (unde ρ este densitatea substanței, în g/cm^3). Ținînd seama de coeficientul masic, formula de atenuare a radiațiilor se scrie :

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)x} \qquad (19)$$

unde x reprezintă grosimea stratului absorbant, g/cm^2.
Debitul dozei absorbite pentru un fascicul de radiații se calculează cu ajutorul relației :

$$D_\beta = \frac{1 \cdot N_\beta E_\beta \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-6} t}{d} 3600, \quad \text{rad/h} \qquad (20)$$

în care N_β este numărul de particule β emise pe $cm^2 \cdot s$; E_β — energia maximă a spectrului β (în MeV), t — timpul (în ore) ; d — grosimea stratului de absorbție totală a radiației β de energie maximă din spectrul respectiv ; $1{,}6 10^{-6}$ este factorul de transformare a unităților erg în rad.
Absorbția neutronilor. Spre deosebire de particulele α și β sau protoni, neutronii, datorită sarcinii neutre pe care o au, pot să pătrundă foarte ușor în apropierea oricăror nuclee și să interacționeze cu ele, dînd naștere la reacții nucleare și la ionizarea indirectă a mediului respectiv.
Modul în care neutronii sînt absorbiți într-un anumit material depinde de energia lor și se caracterizează prin următoarele interacțiuni :
1. *Termalizarea neutronilor.* Neutronii, prin ciocniri succesive cu nucleele atomilor constituenți ai moleculelor (celulelor materiei vii) materialului absorbant, sînt încetiniți și pierd treptat din energia lor cinetică, ajungînd la un echilibru „termic" cu mediul în care se află, deoarece viteza lor în acest caz este comparabilă cu cea a moleculelor unui gaz, de circa 2200 m/s. Acești neutroni se numesc neutroni termici și au o energie medie de aproximativ 0,025 eV, fapt ce permite ca ei să fie ușor capturați de către nucleele ciocnite, producînd reacții nucleare.
2. *Difuzia neelastică.* Nu toți neutronii dintr-un flux oarecare la trecerea lor prin materie sînt termalizați, unii posedă energii cuprinse între 0,5 eV — 10 keV, numiți neutroni epitermici sau neutroni de „rezonanță", iar procesul predominant de interacțiune este *difuzia neelastică.*
3. *Difuzia elastică.* Neutronii care au energii între 10 keV și 10 MeV sînt denumiți „neutroni rapizi", iar cei cu energia peste 10 MeV „relativistici". Procesul predominant al acestor neutroni este *difuzia elastică.*
4. *Captura neutronilor.* Prin captura unui neutron de către un nucleu oarecare, primul este *absorbit* în nucleul respectiv, producînd o reacție nucleară. Funcție de energia neutronilor incidentali prin captura lor de către nucleele mediului absorbant se pot produce următoarele tipuri de reacții nucleare :
a) *reacție* (n, γ), prin care nucleul emite una sau mai multe cuante gamma.
b) *reacție* (n, p), prin care, în urma capturii unui neutron de către nucleu, ultimul ejectează un proton.
c) *reacție* (n, α), în urma căreia nucleul emite (ejectează) o particulă α.
d) *fisiunea* nucleelor grele de : U, Th, Pa, Np, Pu etc.
De exemplu, prin fisiunea nucleelor de uraniu—235 se formează două fragmente care, fiecare, prin dezintegrare radioactivă, pot produce zeci de alți radionuclizi :

$$^{235}U + {}^1_0n \xrightarrow{\text{fisiune}} {}^{A_1}_{Z_1}X + {}^{A_2}_{Z_2}Y + \nu {}^1_0n + Q + \gamma \qquad (21)$$

unde X și Y sînt fragmentele de fisiune, A_1 și A_2 numerele de masă ale acestor fragmente, Z_1 și Z_2 numerele lor de ordine, ν — numărul neutronilor secundari emiși la un act de fisiune, Q — energia cinetică a fragmentelor de fisiune și a neutronilor secundari ; γ — radiațiile gamma emise în urma fisiunii.
Ca rezultat al fisiunii nucleului de uraniu se formează două grupe de fragmente asimetrice din punctul de vedere al maselor, avînd raportul 3:2 ; prima grupă cuprinde radionuclizii cu numărul de masă $A_1 = 72 - 117$ (grupa ușoară) și a doua (grupa grea), cu $A_2 = 119 - 161$.

ABSORBȚIE, proces de transfer (schimb) care implică încorporarea proprietății unui mediu în masa altui mediu (absorbant). Fenomenul de **a.** se poate referi la **a.** de substanță (gaze în lichide) sau de energie (**a.** radiațiilor electromagnetice) și chiar de particule elementare (radiații α sau β). În urma **a.**, mediul absorbant nu-și schimbă constituția (**a.** luminii), se transformă (absorbția gaz-lichid cu reacție chimică) sau își modifică temporar starea energetică (în spectroscopie, de exemplu). În multe cazuri aceste efecte se suprapun (de exemplu, în cazul reacțiilor fotochimice).

ABSORBȚIE GAZ-LICHID, operație unitară de transfer de masă prin care unul sau mai mulți componenți ai unui amestec gazos se separă prin dizolvare într-un lichid. Scopurile industriale ale absorbției sînt : a) spălarea și purificarea gazelor prin dizolvarea în lichid a substanțelor nedorite (reținerea CO din gazul de sinteză a NH_3), b) reținerea unui component valoros dintr-un amestec gazos (reținerea benzenului din gazele de cocserie în ulei de gudron), c) realizarea unor reacții gaz-lichid (absorbția oxizilor de azot în apă) (v. și *Absorbție gaz-lichid cu reacție chimică).* Substanțele participante la absorbție sînt împărțite în trei categorii : solutul (totalitatea componenților gazoși solubili în lichid), solventul (lichidul), inertul (componenții insolubili ai amestecului gazos). Datele de solubilitate obținute experimental servesc determinării constantei lui Henry, H, din relația :

$$p = Hx \qquad (1)$$

unde : p este presiunea gazului și x fracția molară a solutului în solvent. Legea lui Henry (ecuația 1) se aplică și amestecurilor multicomponente :

$$p_i = H_i x_i \qquad (2)$$

în care : p_i — presiunea parțială a substanței i în gaz ; x_i — fracția molară a substanței i în lichid ; H_i — constanta lui Henry. Relațiile (1) și (2) sînt valabile la temperatură constantă. Constanta H (sau H_i) depinde de natura sistemului $g-l$ în contact, presiune, temperatură și de nivelul concentrațiilor gazelor în solvent. Rezultatele experimentelor de solubilitate trebuie să justifice alegerea solventului pentru care se va avea în vedere solubilitatea ridicată a gazului (natura chimică similară a solutului și solventului, reacția lor chimică, atîta vreme cît procesul este reversibil, favorizează operația de absorbție), volatilitatea redusă a solventului (pentru a reduce antrenarea sa de către gazul efluent ; dacă nu este posibil, se lucrează cu un solvent volatil ce reține bine solutul, iar solventul evaporat este recuperat printr-o absorbție ulterioară a sa din gazul efluent într-un solvent nevolatil), caracteristicile de coroziune, viscozitatea redusă, toxicitatea, inflamabilitatea, stabilitatea chimică și costul său. **A.** este însoțită de un efect termic. Creșterea temperaturii și scăderea presiunii influențează negativ **a.** fizică. Calculul tehnologic al unei instalații de **a.** are în vedere determinarea consumului specific de solvent și alegerea și dimensionarea propriu-zisă a utilajului. Pentru cazul **a.** unui solut A dintr-un amestec ce mai conține inertul I, în solventul nevolatil S, în condiții izoterme și la circulația fluidelor în contracurent consumul specific minim de solvent este dat de raportul L_s/G_i (kmoli solvent/kmoli inert) :

$$\frac{L_s}{G_i} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} \qquad (3)$$

în care μ este coeficientul de absorbție liniară (în cm^{-1}), iar d grosimea stratului absorbant (în cm). Puterea de atenuare a unui material oarecare, față de radiațiile β, este proporțională cu coeficientul masic de absorbție μ/ρ (unde ρ este densitatea substanței, în g/cm^3). Ținînd seama de coeficientul masic, formula de atenuare a radiațiilor se scrie :

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)x} \qquad (10)$$

unde x reprezintă grosimea stratului absorbant, g/cm^2.
Debitul dozei absorbite pentru un fascicul de radiații se calculează cu ajutorul relației :

$$D_\beta = \frac{1 \cdot N_\beta E_\beta \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-6} t}{d} 3600, \quad \text{rad/h} \qquad (20)$$

în care N_β este numărul de particule β emise pe $cm^2 \cdot s$; E_β — energia maximă a spectrului β (în MeV), t — timpul (în ore) ; d — grosimea stratului de absorbție totală a radiației β de energie maximă din spectrul respectiv ; $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ este factorul de transformare a unităților erg în rad.
Absorbția neutronilor. Spre deosebire de particulele α și β sau protoni, neutronii, datorită sarcinii neutre pe care o au, pot să pătrundă foarte ușor în apropierea oricăror nuclee și să interacționeze cu ele, dînd naștere la reacții nucleare și la ionizarea indirectă a mediului respectiv.
Modul în care neutronii sînt absorbiți într-un anumit material depinde de energia lor și se caracterizează prin următoarele interacțiuni :
1. *Termalizarea neutronilor.* Neutronii, prin ciocniri succesive cu nucleele atomilor constituenți ai moleculelor (celulelor materiei vii) materialului absorbant, sînt încetiniți și pierd treptat din energia lor cinetică, ajungînd la un echilibru „termic" cu mediul în care se află, deoarece viteza lor în acest caz este comparabilă cu cea a moleculelor unui gaz, de circa 2200 m/s. Acești neutroni se numesc neutroni termici și au o energie medie de aproximativ 0,025 eV, fapt ce permite ca ei să fie ușor capturați de către nucleele ciocnite, producînd reacții nucleare.
2. *Difuzia neelastică.* Nu toți neutronii dintr-un flux oarecare la trecerea lor prin materie sînt termalizați, unii posedă energii cuprinse între 0,5 eV — 10 keV, numiți neutroni epitermici sau neutroni de „rezonanță", iar procesul predominant de interacțiune este *difuzia neelastică.*
3. *Difuzia elastică.* Neutronii care au energii între 10 keV și 10 MeV sînt denumiți „neutroni rapizi", iar cei cu energia peste 10 MeV „relativistici". Procesul predominant al acestor neutroni este *difuzia elastică.*
4. *Captura neutronilor.* Prin captura unui neutron de către un nucleu oarecare, primul este *absorbit* în nucleul respectiv, producînd o reacție nucleară. Funcție de energia neutronilor incidentali prin captura lor de către nucleele mediului absorbant se pot produce următoarele tipuri de reacții nucleare :
a) *reacție* (n, γ), prin care nucleul emite una sau mai multe cuante gamma.
b) *reacție* (n, p), prin care, în urma capturii unui neutron de către nucleu, ultimul ejectează un proton.
c) *reacție* (n, α), în urma căreia nucleul emite (ejectează) o particulă α.
d) *fisiunea* nucleelor grele de : U, Th, Pa, Np, Pu etc.
De exemplu, prin fisiunea nucleelor de uraniu—235 se formează două fragmente care, fiecare, prin dezintegrare radioactivă, pot produce zeci de alți radionuclizi :

$$^{235}U + {}^{1}_{0}n \xrightarrow{\text{fisiune}} {}^{A_1}_{Z_1}X + {}^{A_2}_{Z_2}Y + \nu {}^{1}_{0}n + Q + \gamma \qquad (21)$$

unde X și Y sînt fragmentele de fisiune, A_1 și A_2 numerele de masă ale acestor fragmente, Z_1 și Z_2 numerele lor de ordine, ν — numărul neutronilor secundari emiși la un act de fisiune, Q — energia cinetică a fragmentelor de fisiune și a neutronilor secundari ; γ — radiațiile gamma emise în urma fisiunii.
Ca rezultat al fisiunii nucleului de uraniu se formează două grupe de fragmente asimetrice din punctul de vedere al maselor, avînd raportul 3:2 ; prima grupă cuprinde radionuclizii cu numărul de masă $A_1 = 72 - 117$ (grupa ușoară) și a doua (grupa grea), cu $A_2 = 119 - 161$.

ABSORBȚIE, proces de transfer (schimb) care implică încorporarea proprietății unui mediu în masa altui mediu (absorbant). Fenomenul de **a.** se poate referi la **a.** de substanță (gaze în lichide) sau de energie (**a.** radiațiilor electromagnetice) și chiar de particule elementare (radiații α sau β). În urma **a.**, mediul absorbant nu-și schimbă constituția (**a.** luminii), se transformă (absorbția gaz-lichid cu reacție chimică) sau își modifică temporar starea energetică (în spectroscopie, de exemplu). În multe cazuri aceste efecte se suprapun (de exemplu, în cazul reacțiilor fotochimice).

ABSORBȚIE GAZ-LICHID, operație unitară de transfer de masă prin care unul sau mai mulți componenți ai unui amestec gazos se separă prin dizolvare într-un lichid. Scopurile industriale ale absorbției sînt : a) spălarea și purificarea gazelor prin dizolvarea în lichid a substanțelor nedorite (reținerea CO din gazul de sinteză a NH_3), b) reținerea unui component valoros dintr-un amestec gazos (reținerea benzenului din gazele de cocserie în ulei de gudron), c) realizarea unor reacții gaz-lichid (absorbția oxizilor de azot în apă) (v. și *Absorbție gaz-lichid cu reacție chimică).* Substanțele participante la absorbție sînt împărțite în trei categorii : solutul (totalitatea componenților gazoși solubili în lichid), solventul (lichidul), inertul (componenții insolubili ai amestecului gazos). Datele de solubilitate obținute experimental servesc determinării constantei lui Henry, H, din relația :

$$p = Hx \qquad (1)$$

unde : p este presiunea gazului și x fracția molară a solutului în solvent. Legea lui Henry (ecuația 1) se aplică și amestecurilor multicomponente :

$$p_i = H_i x_i \qquad (2)$$

în care : p_i — presiunea parțială a substanței i în gaz ; x_i — fracția molară a substanței i în lichid ; H_i — constanta lui Henry. Relațiile (1) și (2) sînt valabile la temperatură constantă. Constanta H (sau H_i) depinde de natura sistemului $g-l$ în contact, presiune, temperatură și de nivelul concentrațiilor gazelor în solvent. Rezultatele experimentelor de solubilitate trebuie să justifice alegerea solventului pentru care se va avea în vedere solubilitatea ridicată a gazului (natura chimică similară a solutului și solventului, reacția lor chimică, atîta vreme cît procesul este reversibil, favorizează operația de absorbție), volatilitatea redusă a solventului (pentru a reduce antrenarea sa de către gazul efluent ; dacă nu este posibil, se lucrează cu un solvent volatil ce reține bine solutul, iar solventul evaporat este recuperat printr-o absorbție ulterioară a sa din gazul efluent într-un solvent nevolatil), caracteristicile de coroziune, viscozitatea redusă, toxicitatea, inflamabilitatea, stabilitatea chimică și costul său. **A.** este însoțită de un efect termic. Creșterea temperaturii și scăderea presiunii influențează negativ **a.** fizică. Calculul tehnologic al unei instalații de **a.** are în vedere determinarea consumului specific de solvent și alegerea și dimensionarea propriu-zisă a utilajului. Pentru cazul **a.** unui solut A dintr-un amestec ce mai conține inertul I, în solventul nevolatil S, în condiții izoterme și la circulația fluidelor în contracurent consumul specific minim de solvent este dat de raportul L_s/G_i (kmoli solvent/kmoli inert) :

$$\frac{L_s}{G_i} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} \qquad (3)$$

unde : Y — moli A/moli I, în fază gazoasă ; X — moli A/moli S, în lichid ; indicii 1,2 se referă la baza, respectiv vîrful aparatului de absorbție (fig. 1). Pentru aceleași condiții,

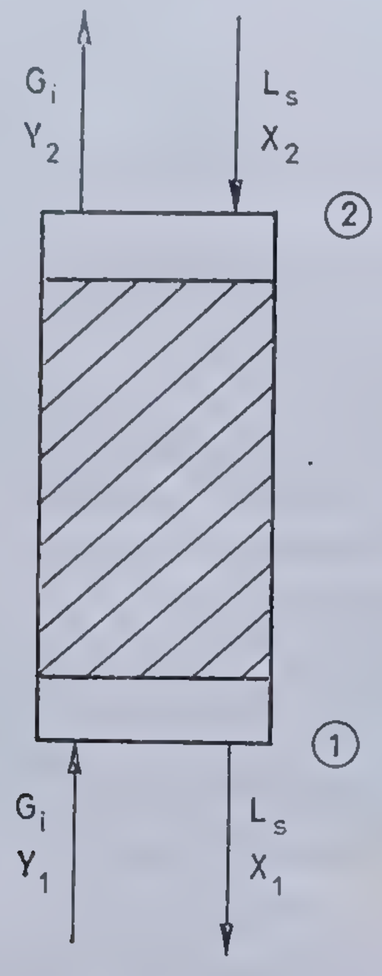


Fig. 1. Bilanț de materiale al operației de absorbție.

dar circulația fazelor în echicurent, valoarea raportului L_s/G_i este dictată de observația că un traseu de contact infinit de lung ar produce gaz și lichid în echilibru. Valoarea reală a raportului L_s/G_i este teoretic arbitrară. Ea dictează panta dreptei de operație :

$$Y_1 - Y_2 = \frac{L_s}{G_i}(X_1 - X_2) \qquad (4)$$

care nu trebuie să intersecteze curba de echilibru -izoterm :

$$Y_1 = \frac{HX/P}{1 + \left(1 - \frac{H}{P}\right)X} \qquad (5)$$

unde P — presiunea de lucru.
Factorul de recuperare a solutului se definește ca :

$$\eta = (1 - Y_2/Y_1) \times 100\% \qquad (6)$$

iar factorul de absorbție, F, este :

$$F = L_s/mG_i\,;\ m = H/P \qquad (7)$$

Dacă $F < 1$, curba de echilibru și dreapta de operație (fig. 2) converg spre baza absorberului, limitînd absorbția solutului chiar pentru un traseu de contact foarte lung. Pentru $F > 1$, orice factor de recuperare este posibil dacă există un număr suficient de unități de transfer. Fixînd factorul de recuperare, pe măsură ce F crește față de unitate, solutul este dizolvat în cantități din ce în ce mai mari de solvent, crescînd așadar costul recuperării sale, dar scăzînd totodată numărul de unități necesare utilajului. Cele două tendințe opuse furnizează elemente de bază ale unei probleme de optimizare pentru obținerea lui F, deci și a raportului L_s/G_i efi-

cient economic. Operarea neizotermă necesită un calcul de adaptare permanentă a curbelor de echilibru și de operație la condițiile actuale ale sistemului. Ea se face pe un tip și o geometrie specificată a utilajului (v. *Absorber*). Pentru amestecurile multicomponente supuse absorbției, cazul industrial

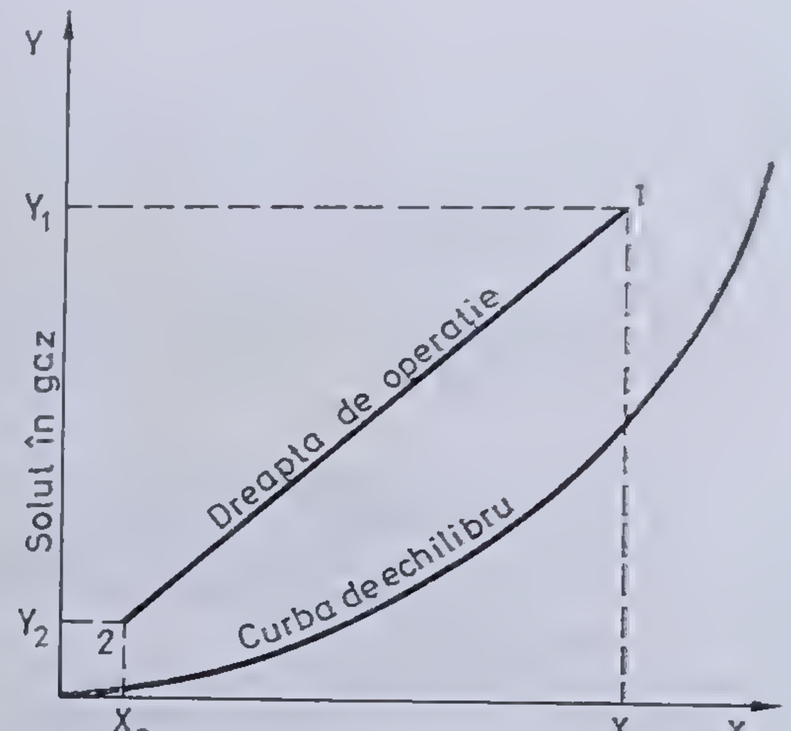


Fig. 2. Diagrama de echilibru.

cel mai frecvent, absența de cele mai multe ori a datelor experimentale de solubilitate și a corelațiilor de compoziție-presiune-temperatură împiedică un calcul riguros. Mărimile impuse la începutul calculului unei asemenea instalații sînt : 1) debite, compoziții, temperatura gazului supus absorbției ; 2) compoziția și temperatura lichidului (nu și debitul său) ; 3) presiunea de lucru ; 4) efecte termice, regim termic de operare (adiabat, politrop). Principalele variabile ale sistemului rămîn : 1) debitul de lichid (respectiv raportul L_s/G_i) ; 2) fracțiunea absorbită din fiecare component ; 3) tipul și geometria absorberului. Se lucrează de obicei cu trepte ideale de contact (talere ideale), ce pot fi convertite în talere reale sau înălțimi echivalente de umplutură. Alegînd două dintre aceste mărimi, a treia rezultă din calculul cinetic al absorbției. Cinetica de absorbție reunește concepte, metode și algoritmi de evaluare a vitezei procesului, făcînd posibil calculul de dimensionare-simulare a absorberelor. Pentru fundamentele transferului de masă v. *Difuziune*. Metoda clasică folosește ecuații criteriale pentru determinarea coeficienților parțiali de transfer de masă ; pentru umpluturi inele Raschig și pentru faza de gaz :

$$Sh_g = 0{,}066\ Re_g^{0,8}\ Sc_g^{0,13} \qquad (8)$$

iar pentru faza de lichid :

$$Sh_l = 0{,}00595\ Re_l^{2/3}\ Sc_l^{1/3}\ Ga_l^{1/3} \qquad (9)$$

Relații asemănătoare sînt date în literatură pentru cazul general sau pentru anumite sisteme gaz-lichid. În relațiile anterioare, Sh, Re, Sc, Ga sînt, respectiv, criteriile lui Sherwood, Reynolds, Schmidt, Galilei.

Bibl. : Bratu, Em. A., *Operații și utilaje în industria chimică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1970 ; Perry, R. H. și Chilton, C. H., *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1973 ; Treybal, R. E., *Mass Transfer Operations*, McGraw-Hill, New York, 1968.

ABSORBȚIE GAZ-LICHID CU REACȚIE CHIMICĂ, operație complexă care implică transfer de moment, masă, căldură și reacție chimică și care se desfășoară în sisteme eterogene gaz-lichid. Are ca scop:
1) reținerea unui component dintr-un amestec gazos în vederea purificării gazelor sau a recuperării unei substanțe valoroase, prin reacția chimică cu un reactant lichid, și separarea sa ulterioară;
2) reacția celor două faze pentru obținerea unui nou produs. Prezența reacției poate modifica esențial concluziile despre mecanismul, evoluția și cinetica procesului de transfer de masă fără reacție chimică (v. *Difuziune*). În cazul de față, rezultatele analizei difuziei fără reacție, și anume ale legii lui Fick:

$$N_A = - D_A \frac{dC_A}{dz} \qquad (1)$$

(N_A — fluxul molar de component A deplasat prin difuzia caracterizată de coeficientul de difuzie D_A, m²/s pe direcția z; C_A — concentrația lui A), se completează cu cinetica reacției chimice. Pentru o reacție generală:

$$\underset{\text{(gaz)}}{a\,A} + \underset{\text{(lichid)}}{b\,B} \rightleftharpoons \underset{\text{(lichid)}}{p\,P} + \underset{\text{(lichid)}}{q\,Q} \qquad (2)$$

în solventul S, viteza de reacție este o funcție de tipul:

$$r_A = - \frac{dC_A}{dt} = f(C_A,\ C_B,\ C_Q,\ C_P,\ T) \qquad (3)$$

$$r_B = \frac{b}{a} r_A \qquad (4)$$

unde: C_i — concentrația substanței i; r_i — viteza de consumare a reactantului i. Ecuația generală a difuziei cu reacție chimică (bilanțul staționar diferențial al speciei A) este:

$$w_z \frac{dC_A}{dz} = D_A \frac{d^2C_A}{dz^2} + k_m S_v \Delta C_A - r_A \qquad (5)$$

în care: w_z este viteza de deplasare macroscopică a fluidului pe axa z; k_m — coeficientul de transfer de masă; S_v — suprafața specifică interfazică; ΔC_A — diferența de concentrație a lui A în cele două faze. Simplificările posibile ale cazului general țin seama de viteza relativă a proceselor de transfer de masă și de reacție chimică și de condiții limită propuse. Difuzia și reacția chimică sînt două procese conectate în serie. Difuzia reactantului A spre interfață face posibilă dizolvarea sa în lichidul ce conține reactantul B. Reacția continuă numai în măsura în care la frontul de reacție ajung noi cantități de reactanți A și B și de aici difuzează spre masa de lichid produșii de reacție. Timpul de difuzie este definit ca:

$$t_D = \frac{D_A}{(k_{L_0})^2} \qquad (6)$$

unde: k_{L_0} este coeficientul de transfer de masă, stabilit în absența reacției. Timpul de reacție este:

$$t_r = \frac{C_{A,i} - C_{A,0}}{r_A(C_{A,i})} \qquad (7)$$

unde: $C_{A,i}$ este concentrația lui A la interfață; $C_{A,0}$ — concentrația lui A în masa de lichid. Valorile relative ale celor

Tabelul 1

Ecuații de viteză ale procesului eterogen gaz-lichid

Modelul de transfer de masă	Ecuația de viteză a procesului considerînd o reacție chimică de ordinul 1	Factorul de intensificare, n
Strat staționar	$v_p = k_{L,0} \frac{\alpha}{\tanh \alpha} C_{A,i}$	$n = \frac{\alpha}{\tanh \alpha}$
Penetrare	$v_p = C_{A,i} \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \left[\alpha \operatorname{erf} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} + \exp\left(- \frac{\alpha^2}{\pi} \right) \right]$	$n = \left(\alpha + \frac{\pi}{8\alpha} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \right) + \exp\left(- \frac{4}{\pi} \alpha^2 \right)$
Reînnoire		$n = \sqrt{1 + \alpha^2}$
Strat staționar-penetrare	$v_p = k_{L,0}(1 + b)\, \alpha \left(\frac{1}{\tanh \sqrt{(1+b)/b\gamma}} \right) \times$ $\times \left[C_{A,i} - \frac{C_{A,L}}{1 + b} \left(b + \frac{1}{\cosh \sqrt{(1 + b)/b\gamma}} \right) \right]$	$n = \sqrt{\tanh (1/\gamma)^3 + \alpha^3}$: $: \left(\tanh \sqrt{\frac{1}{\gamma} 1 + \frac{\alpha^3}{\tanh^2(1/\gamma)}} \right)$

v_p — viteza procesului eterogen gaz-lichid;
$k_{L,0}$ — coeficient de transfer pentru absorbția fizică;
$C_{A,i}$ — concentrația lui A la interfață;
$C_{A,L}$ — concentrația lui A în lichid;
k — constanta vitezei de reacție de ordinul 1;
t — timpul de staționare la suprafață al unui element de fluid (în modelul reînnoirii și cele derivate din acesta);
s — frecvența reînnoirii elementelor de volum de fluid, după ce au stat la suprafață o perioadă t;
D_A — coeficient de difuzie al reactantului A;
$\alpha = (\sqrt{kD_A})/k_{L,0}$;
$b = s/k$;
$\gamma = D_A/(sL^2)$;
L — adîncimea de penetrare a elementului de lichid.

doi timpi stabilește care dintre procesele înseriate (difuzia, reacția) prevalează. Pentru o reacție foarte rapidă, procesul decurge cu viteza etapei lente (difuzia). Profilele de concentrație în zona limitrofă interfeței sînt redate în figura 1a. Pentru o reacție lentă, viteza procesului este viteza reacției care nu consumă reactanți în aceeași măsură în care difuzia îi pune în contact (fig. 1b). Pentru valori comparabile ale

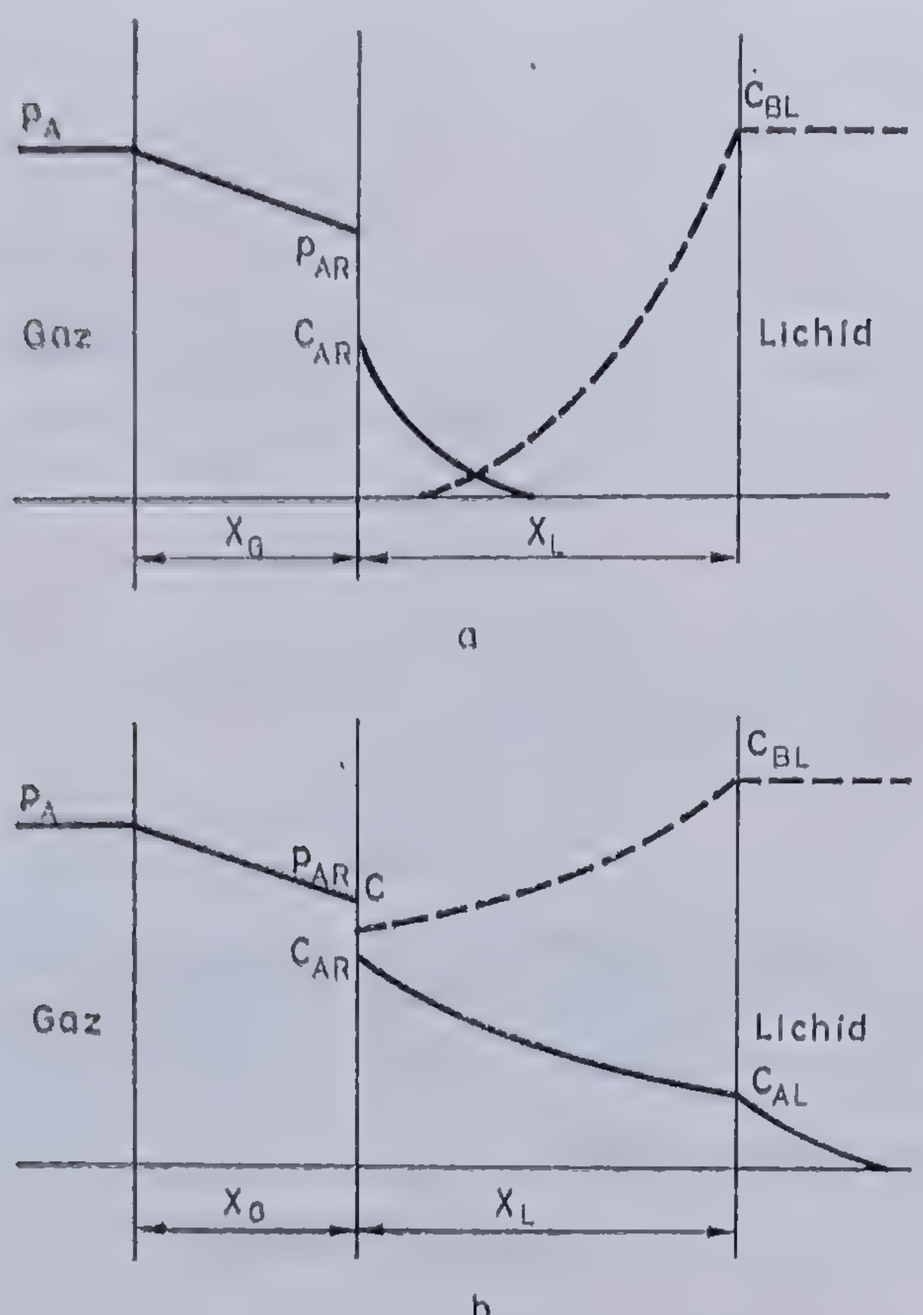


Fig. 1. *Profile de concentrație în zona interfeței gaz-lichid pentru diferite viteze relative ale proceselor de transfer de masă și reacție chimică*: (a) — reacție foarte rapidă; (b) — reacție lentă; (c) — reacție moderată.

celor două fenomene, viteza rezultantă este întotdeauna mai mare decît viteza de absorbție în absența reacției. Procesul poate fi asimilat unei absorbții fizice, caracterizate de un coeficient de transfer de masă superior celui al procesului care ar decurge în realitate pur fizic. Acest coeficient fictiv al procesului fizic raportat la cel al procesului fizic real exprimă contribuția reacției și se numește factor de intensificare, *n* (supraunitar). Profilele posibile de concentrație în acest caz sînt redate în figura 1c. Expresiile de viteză ale procesului de absorbție însoțită de reacție chimică se deduc din modelele hidrodinamice propuse pentru explicarea transferului interfazic de masă (v. *Difuziune*). Tabelul 1 conține expresiile vitezei procesului deduse din diverse modele, pentru o cinetică de ordinul I sau asimilată acesteia. De asemenea, este redată valoarea factorului de intensificare *n*, măsură a accelerării absorbției, induse de prezența reacției chimice. Calculul tehnologic al aparatelor de absorbție gaz-lichid cu reacție chimică urmărește deducerea ariei interfeței gaz-lichid. Realizarea practică a acestei interfețe constituie o problemă de hidrodinamică (v. *Curgere bifazică*). Pentru detalii privind proiectarea utilajelor de absorbție cu reacție, v. *Reactoare eterogene gaz-lichid*.

Bibl.: Mihail, R., *Reactoare chimice — Analiză-Dimensionare*, 2 vol., Tipografia Institutului Politehnic, București, 1971; Mihail, R., *Modelarea reactoarelor chimice*, Ed. Tehnică, București, 1976.

ABUNDENȚA ELEMENTELOR ÎN NATURĂ, proporție în care sînt răspîndite (distribuite) elementele chimice în scoarța pămîntului, atmosferă și univers. **A.** elementelor în scoarța terestră se referă în primul rînd la învelișul superficial al globului pămîntesc, în grosime de cca 16 km, denumit *litosferă*, incluzînd și părțile inferioare ale atmosferei pînă la înălțimea de 70 km și întreaga hidrosferă. Dintre elementele chimice cele mai răspîndite în scoarța terestră sînt cele cu numere de ordine mici, așezate în partea de sus a sistemului periodic: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti, C și Cl, celorlalte revenindu-le abia 0,52% în greutate, așa cum rezultă din diagrama prezentată în figura 1. Majoritatea elementelor se găsesc exclusiv sub formă de combinații chimice, foarte puține fiind întîlnite în stare nativă. Clasificîndu-le în ordinea conținutului procentual (în greutate) se obțin zece grupe numite „clarkuri" (tabelul 1).

A. elementelor în atmosferă. Învelișul gazos, extern, al planetei noastre, *atmosfera*, se deosebește esențial de celelalte învelișuri prin faptul că majoritatea atomilor se găsesc în stare gazoasă, iar principalele componente, azotul și oxigenul, se află în stare liberă. Totodată, atomii ei se află într-un permanent schimb cu atomii litosferei și hidrosferei. În realitate, atmosfera poate fi împărțită în mai multe strate orizontale: stratosfera, troposfera și atmosfera subterană. *Stratosfera*, partea superioară a atmosferei, care începe la aproximativ 70 km înălțime, conține în limitele sale un „ecran de ozon", adică un strat care s-a format prin transformarea moleculelor de oxigen sub acțiunea radiațiilor ultraviolete ale Soarelui. Acestuia i se atribuie un rol de protecție pentru viață, apărînd organismul de acțiunea radiațiilor ultraviolete. *Troposfera*, stratul inferior al atmosferei, învecinat cu litosfera, deoarece cel mai important pentru viață și procesele geochimice, este constituit în principal din azot și oxigen (v. *Aer*) și o mică cantitate de gaze rare, dioxid de carbon, vapori de apă, ozon, amoniac, oxizi de azot, hidrogen, hidrocarburi, emanație și alte substanțe în stare gazoasă, printre care și vapori de mercur și iod. Prezența dioxidului de carbon în troposferă se datorește degajărilor gazoase subterane, din vulcani, din apele hidrosferei, din sol, ca rezultat al arderii sau putrefacției materiilor organice și ca produs al respirației organismelor. Conținutul lui relativ constant (0,04%) crește substanțial în

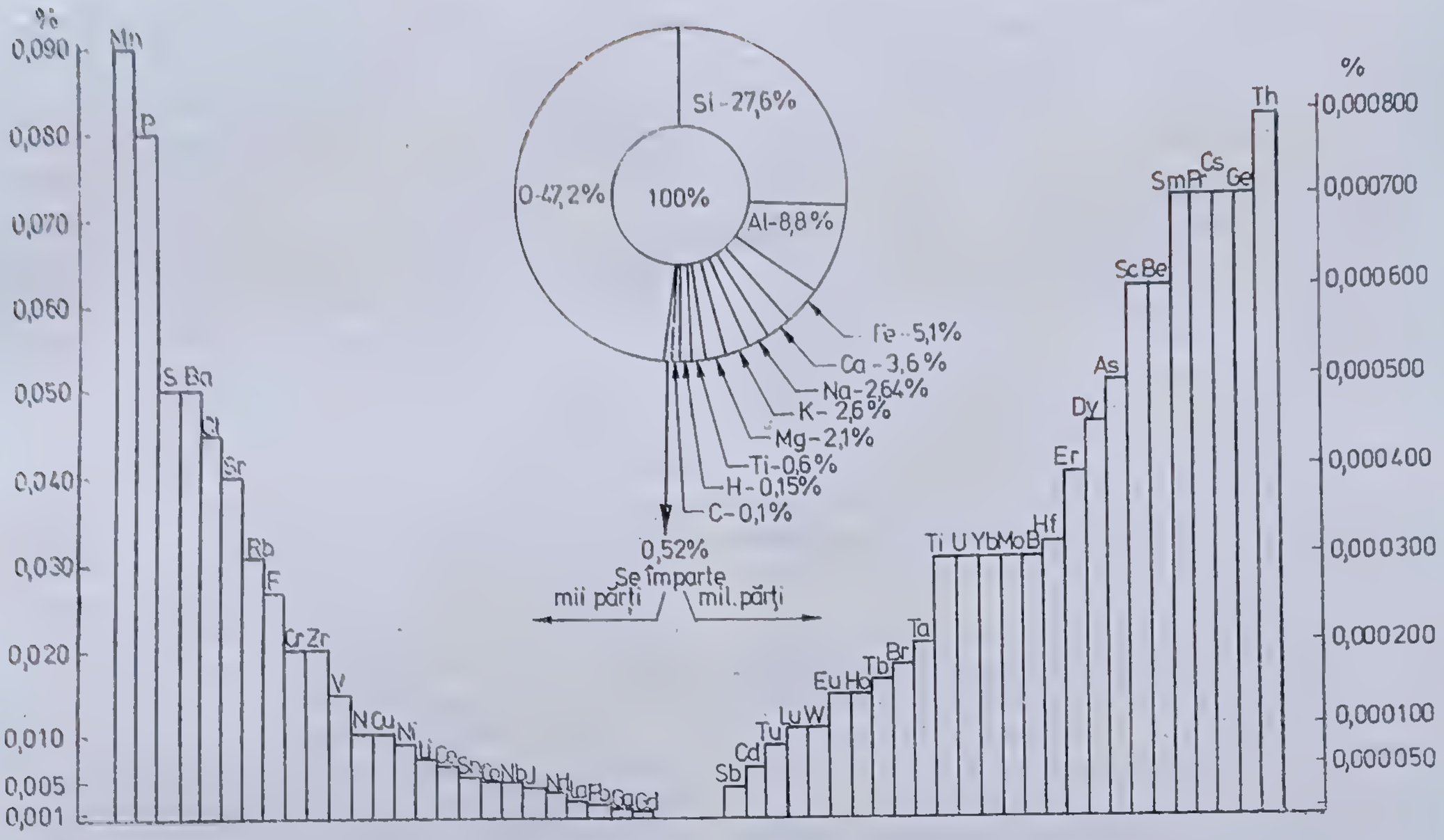


Fig. 1. Diagrama cu abundența elementelor în scoarța terestră.

Tabelul 1

A. diverselor elemente în scoarța terestră

Numărul grupei	Numărul elementelor din grupă	Limitele conținutului de elemente în scoarța terestră în %	Elementele cele mai importante
I	2	>10	O, Si
II	7	1—10	Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H
III	6	0,1—1	Ti, C, Cl, P, S, Mn
IV	25	0,01—0,1	F, Ba, N, Sr, Zr, Cr, V, Ni, Zn, Cu, lantanoide
V	12	0,001—0,01	Sn, Rb, W, Li, B, Y, Co, Pb, Br, Mo, Th, Cs
VI	10	0,0001—0,001	Sc, As, Cd, Be, Ar, Hf, U, Ga, Ge, I
VII	9	0,00001—0,0001	Se, Sb, Nb, Ta, Pt, Ag, Bi, In, Tl
VIII	9	0,000001—0,00001	Ru, Pd, Os, Hg, Po, He, Rh, Te, Ir
IX	3	0,0000001—0,000001	Ne, Au, Re
X	5	0,0000001	Kr, Xe, Ra, Pa, Rn

apropierea orașelor mari, a întreprinderilor industriale și a vulcanilor. Prezența unor mici cantități de NH_3 (0,52—2,43 mg/l) și HNO_3 (0,18—3,15 mg/l) în precipitațiile atmosferice atestă formarea lor în troposferă din azotul liber, sub acțiunea descărcărilor electrice sau a radiațiilor ultraviolete. Pătrunzînd în atmosferă prin erupții vulcanice, prin arderea cărbunelui și a lemnului, cît și prin volatilizarea din roci și minereuri, vaporii de mercur cu elasticitate mare se găsesc prezenți în atmosferă, 0,02 γ/m^3. Din această cauză, apele de ploaie conțin circa 200 γ Hg/l. În mod similar, în troposferă se găsește și iod, circa 1 γ/m^3, concentrație ce crește considerabil în aerul de pe malul mărilor. *Gazele atmosferelor subterane* sînt gazele care se degajă din scoarța terestră în atmosferă. Ele pot fi de origine : *biochimică* (CH_4, CO_2, N_2, H_2S, H_2, O_2, hidrocarburi grele), rezultate în procesele de descompunere a substanțelor organice și a sărurilor minerale sub acțiunea microorganismelor ; *chimică*, rezultate prin acțiunea temperaturilor și a presiunilor mari asupra rocilor (CO_2, H_2S, H_2, CH_4, CO, N_2, HCl, HF, NH_3, SO_2) ori din reacțiile chimice naturale, la temperaturi și presiuni normale ; *radioactivă* (He, Rn, An) care emană în permanență în procesele de transformări radioactive ale U, Ac și Th.

A. elementelor în hidrosferă. Hidrosfera cuprinde oceanele, mările, lacurile, mlaștinile, rîurile și pîraiele, apele subterane și umiditatea rocilor care îmbibă partea superioară a litosferei. Cea mai mare parte a hidrosferei (89,7 %) este constituită din oceane și mări, restul de 10,3 %, revenind apelor continentale (v. *Apă*). În apele lor se găsesc practic toate elementele chimice, într-un schimb permanent cu elementele din celelalte geosfere. Salinitatea medie a apelor din oceane și mări este cuprinsă între 3,30—3,74 %. Apele curgătoare dulci conțin o cantitate mai mică de săruri al căror reziduu este sub un gram la litru, în soluție predominînd ionii de : CO_3^{2-}, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, Na^+, Cl^-, iar printre gazele dizolvate, CO_2, N_2 și O_2. Apele minerale cuprind în general toate apele care se deosebesc esențial din punct de vedere chimic de apele obișnuite dulci și prin proprietățile lor chimice sau fizice au o anumită influență fiziologică asupra organismului uman. Numite și terapeutice, ele au limitele inferioare ale conținutului în anumite elemente exprimat în mg/l.

A. elementelor în litosferă. În scoarța terestră, elementele sînt răspîndite sub formă de *minerale*, care de obicei sînt reprezentate printr-o combinație chimică și, mai rar, prin elemente native. Acumulările de minerale din care se pot extrage util unele componente se numesc *minereuri*. După origine, ele se clasifică în : — *separațiuni magmatice*, rezultate prin injectarea magmei topite în rocile învecinate ; — *filoane*, minerale solidificate prin injectarea magmei topite în crăpăturile scoarței terestre sau separate din soluțiile hidrotermale ori ale gazelor fierbinți ; — *minereuri de precipitare*, formate din acțiunea sărurilor dizolvate și depuse pe fundul lacurilor ; — *minereuri sedimentare*, provenite din dezintegrarea și spălarea rocilor cu conținut de minerale dense ; — *minereuri de contact*, provenite din acțiunea magmei la zona ce desparte două roci de origine diferită. Peste 30 de elemente chimice pot să apară în stare nativă, unele fiind întîlnite în exclusivitate în această stare, greutatea totală a elementelor native în scoarța terestră fiind destul de mică (0,1 %). Printre ele se numără : carbonul (diamant, grafit, cărbuni naturali), sulful, arsenul, bismutul, stibiul, cuprul, argintul, aurul și metalele platinice. Metalele grele (Pb, Zn, Hg, Fe, Ni, Cu, Sb, Bi, Mo) formează minereuri de sulfuri, sulfosăruri și compuși similari de origine hidrotermală în proporție de circa 0,15 % din scoarța terestră (tabelul 2). La partea superioară

Tabelul 2

Clasificarea minereurilor după compoziția chimică

Clase de minereuri	Exemple de minereuri
Native	Cărbunii naturali, diamantul, sulful, aurul, argintul, cuprul, platina, platină paladiferă, aliaje Ir—Os
Sulfuri, sulfosăruri și compuși similari	PbS-*galena*, ZnS-*blenda*, HgS-*cinabrul*, CuS-*covelina*, Sb_2S_3-*stibina*, Bi_2S_3-*bismutina*, MoS_2-*molibdenita*, FeS_2-*pirita*, $CuFeS_2$-*calcopirita*, CoAsS-*cobaltina*, Ni_2As_2-*nichelina*
Compuși halogenați	CaF_2-*fluorina*, Na_3AlF_6-*criolita*, NaCl-*sarea gemă*, KCl-*silvina*, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$-*carnalita*
Oxizi și hidroxizi	α-Al_2O_3-*corindon*, α-Fe_2O_3-*hematita*, Fe_3O_4-*magnetita*, MnO_2-*piroluzita*, TiO_2-*rutilul*, SnO_2-*casiterita*, UO_2-*uraninitul*, AlO(OH)-*bauxita*, $[(Al(OH)_3]_n$-*hidrargilitul*
Azotați	$NaNO_3$-*salpetru de Chile*, KNO_3-*salpetru*
Carbonați	$CaCO_3$-*calcita*, $MgCO_3$-*magnezita*, $CaMg(CO_3)_2$-*dolomita*, $FeCO_3$-*siderita*, $MnCO_3$-*rodocrozitul*, $Cu_2(CO_3)(OH)_2$-*malachitul*, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$-*azuritul*
Sulfați	$BaSO_4$-*baritina*, $SrSO_4$-*celestina*, $CaSO_4$-*anhidritul*, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$-*gipsul*, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$-*mirabilitul*, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$-*epsomitul*
Săruri oxigenate	$PbCrO_4$-*crocoitul*, $CaWO_4$-*scheelitul*, $PbMoO_4$-*wulfenitul*, (Y, La, Ce, Pr, Th, ...) (PO_4, SiO_4)-*monazita*, $Ca_5(PO_4)_3F$-*fluoroapatita*, $ZrSiO_4$-*zirconul*, $ThSiO_4$-*toritul*

Tabelul 3

A. și principalele surse de obținere a elementelor nemetalice

Elementul	A. în scoarța terestră, %	Principalele surse de obținere
Oxigenul	46,6	În aerul atmosferic 23,2%, în apă 88,8%, în minerale (silicați, oxizi, carbonați etc.)
Siliciul	28,0	Dioxid de siliciu și silicați etc.
Hidrogenul	0,8	Apă, hidrocarburi, compuși organici (hidrați de carbon, proteine etc.); în stare liberă 0,01% din procese de fermentație vegetală și animală
Carbonul	0,3	Nativ : diamant, grafit, cărbuni de pământ (antracit, huilă, cărbune brun, lignit, turbă); în petrol, gaze naturale (CH_4, CO_2), carbonați etc.
Clorul	0,19	Minerale : *sarea gemă*, NaCl (în saline, apa mărilor și oceanelor), *silvina*, KCl, *carnalita*, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ etc.
Fosforul	0,12	Fosfați : *apatita*, $Ca_5(PO_4)_3F$, *fosforitul*, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F,Cl)_2$, cărbuni, apă de mare, petrol
Sulful	0,052	Nativ și sub formă de minerale : *pirita*, FeS_2, *calcopirita*, $FeCuS_2$, *galena*, PbS, *blenda*, ZnS, sulfați— în gazele vulcanice (S_2, H_2S), apa mărilor și oceanelor, petrol, cărbune etc.
Azotul	0,03	În aerul atmosferic 76,5%, gaze naturale, azotați de Na și K (salpetru) etc.
Fluorul	0,027	Minerale : *fluorina*, CaF_2, *criolita*, Na_3AlF_6, *apatita*, $Ca_5(PO_4)_3F$ etc.
Borul	$5 \cdot 10^{-3}$	Minerale : *acidul boric*, $B(OH)_3$, *boraxul*, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, *kernitul*, $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ etc.
Stibiul	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Rar în stare nativă; în sulfuri : *stibina*, Sb_2S_3, *tetraedrita*, Cu_3SbS_3
Seleniul	$9,0 \cdot 10^{-4}$	Acompaniază sulful nativ (0,22—0,39% Se), piritele și blendele. Se concentrează în praful de filtru, nămolul camerelor de Pb și nămolul anodic de la rafinarea Cu, Ag, Au etc.
Arsenul	$5 \cdot 10^{-4}$	Rar în stare liberă. În sulfuri, arseniuri și tioarseniuri : *realgar*, As_4S_4, *smaltina*, $CoAs_2$, *auripigment*, As_2S_3, *nichelina*, Ni_2As_2 etc.
Bromul	$1 \cdot 10^{-4}$	Bromuri de Na și Mg însoțind clorurile și în apa mărilor și oceanelor etc.
Iodul	$3 \cdot 10^{-5}$	Cenușile algelor marine (0,25—0,97%), apa mărilor și oceanelor (2,25—2,40 mg/l), apa sondelor petroliere (2,5—60 g/m^3), ape minerale, cărbuni de pământ; liber, în produșii vulcanici
Gazele rare	$8 \cdot 10^{-7}$	În aerul atmosferic 1%, în gazele naturale, vulcanice și petroliere, în apa mărilor și oceanelor, în apa de ploaie, ape minerale
Telurul	$2 \cdot 10^{-7}$	Telururi : *silvanita*, $AuAgTe_4$, *hesita*, Ag_2Te; însoțește mineralele de Au, Ag, Pb, Cu, Sb. Se concentrează în glazurile de la cupelare, nămolul camerelor de plumb și nămolul anodic.
Ozonul	$1 \cdot 10^{-7}$	În straturile superioare ale atmosferei

Tabelul 4

A. și principalele surse de obținere a metalelor tipice

Elementul	A. în scoarța terestră, %	Principalele surse de obținere
Aluminiul	7,57	Aluminosilicați, *corindonul*, α-Al_2O_3, *bauxita*, $AlO(OH)$, *hidrargilita*, $[Al(OH)_3]_n$, *criolita*, Na_3AlF_6, *spinelii*, $M^{II}Al_2O_4$ etc.
Fierul	4,70	*Magnetita*, Fe_3O_4, *hematita*, α-Fe_2O_3, *limonita*, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, *siderita*, $FeCO_3$, *pirita*, FeS_2 etc.
Calciul	3,50	Masive de *calcar*, ($CaCO_3$), *gips*, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *apatite*, *fluorină*, CaF_2, silicați etc.
Sodiul	2,40	*Sare gemă*, NaCl, *salpetrul de Chile*, $NaNO_3$, *mirabilitul*, $Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$, în apa mărilor si oceanelor etc.
Potasiul	2,35	Minerale : *silvina*, KCl, *carnalita*, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, *salpetrul de potasiu*, KNO_3, silicați etc.
Bariul	0,5	Minerale : *witerita*, $BaCO_3$, *barilina*, $BaSO_4$
Manganul	0,1	Oxizi : *hausmanit*, Mn_3O_4, *braunit*, Mn_2O_3, *piroluzita*, MnO_2 ; carbonat (*rodocrozita*), $MnCO_3$ etc.
Stronțiul	0,035	Minerale : *stronțianita*, $SrCO_3$, *celestina*, $SrSO_4$
Nichelul	0,015	Sulfuri, arseniuri : *millerit*, NiS, *nichelina*, NiAs etc
Zincul	0,012	*Blenda*, ZnS
Cuprul	0,007	Rar în stare nativă. Minereuri : *cuprita*, Cu_2O, *calcopirita*, $CuFeS_2$, *calcozina*, Cu_2S, *covelina*, CuS, *malachitul*, $Cu_2CO_3(OH)_2$, *azuritul*, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$
Cobaltul	$3 \cdot 7 \cdot 10^{-3}$	Sulfosăruri, arseniuri : *cobaltina*, CoAsS, *smaltina*, $CoAs_2$
Staniul	$3,5 \cdot 10^{-3}$	Dioxid : *casiterita*, SnO_2
Cromul	$3,0 \cdot 10^{-3}$	*Cromit*, $FeO \cdot Cr_2O_3$; însoțește mineralele de fier
Plumbul	$1,8 \cdot 10^{-3}$	Sulfură : *galena*, PbS
Mercurul	$4 \cdot 10^{-5}$	Sulfură : *cinabru*, HgS în stare nativă dispersat sub formă de picături în roci
Cadmiul	$3 \cdot 10^{-5}$	Nu are minerale proprii, dar însoțește permanent zincul în blende
Argintul	$2 \cdot 10^{-5}$	Se găsește aproape constant împreună cu aurul, în stare nativă sau în minerale : *argentita*, Ag_2S, *petzita*, $(Au,Ag)_2Te$, *hessita*, Ag_2Te etc.
Bismutul	$1 \cdot 10^{-5}$	Rar nativ. În sulfuri : *bismutina*, Bi_2S_3
Elementele platinice	$0,1 - 0,5 \cdot 10^{-6}$	În stare nativă, aproape exclusiv împreună (aliaje de platină)
Aurul	$5 \cdot 10^{-7}$	În stare nativă împreună cu argintul sau în minerale : *silvanita*, $AuAgTe_4$, *petzita*, $(Au,Ag)_2Te$ etc.

a litosferei se concentrează majoritatea oxizilor și hidroxizilor metalici, de Al, Fe, Mn, Ti, Sn, U și alții, formați în procesele de alterare și oxidare a zăcămintelor. La aceștea se adaugă și procesele de hidroliză care determină precipitarea unor cationi. Pe cale hidrotermală ori prin procese de alterare și sedimentare s-au format carbonații (Ca, Mg, Fe, Mn, Ba, Sr, Cu) și sulfații (Ca, Ba, Mg, Sr, Pb). Peste două treimi din mineralele cunoscute sînt constituite din compuși ai oxoacizilor, cum sînt silicații, fosfații, cromații, molibdații, wolframații, vanadații și altele. Condițiile existente în decursul proceselor magmatice nu au favorizat formarea de concentrate bogate în compuși halogenați cu excepția clorurilor de sodiu și în mai mică măsură de potasiu și magneziu, a fluorurii de calciu (fluorina, CaF_2) și a fluorurii complexe de aluminiu (criolita, Na_3AlF_6). Clorurile metalelor grele nu se întîlnesc în aceste formații. Prin oxidarea azotului atmosferic în urma unor reacții cu caracter biogen sau prin descărcări electrice din atmosferă au rezultat azotați de sodiu și potasiu (salpetru). Aceștia sînt răspîndiți aproape exclusiv în formațiunile actuale din deșerturile țărilor calde.

Localizarea și principalele surse de obținere a elementelor nemetalice. Elementele nemetalice se găsesc răspîndite în aerul atmosferic (oxigenul, azotul, gazele rare), în apă (hidrogenul și oxigenul), în hidrocarburi (hidrogenul, carbonul), gaze naturale, vulcanice, în stare nativă (sulful și carbonul), sub formă de substanțe organice și de minereuri (tabelul 3).

Localizarea și principalele surse de obținere a elementelor metalice. Pe baza unor parametri cum sînt: răspîndirea în scoarța Pămîntului, gradul de dispersie, adică capacitatea de a forma zăcăminte și gradul de utilizare a elementelor în tehnică, metalele pot fi clasificate în metale tipice și metale rare.

1. *Din grupa metalelor tipice* fac parte în ordinea răspîndirii: Al, Fe, Ca, Na, K, Ba, Sr, Mn, Cu, Cr, Ni, Zn, Co, Sn, Pb, Hg, Cd, Bi, elementele platinice, Au. Excepție făcînd aurul, elementele platinice și în parte argintul și mercurul care apar native, celelalte formează zăcăminte de minereuri în special

Tabelul 5

A. și mineralele din care se extrag elementele rare ușoare

Elementul	A. în scoarța terestră, %	Principalele surse de obținere
Litiul	$5 \cdot 10^{-3}$	Component aproape permanent al unor ape minerale și al apei de mare sub formă de $LiHCO_3$; în aluminosilicați: *spodumenul*, $LiAl(SiO_3)_2$, *lepidolita*, $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}](F,OH)_2$
Beriliul	$6 \cdot 10^{-4}$	Silicați și aluminosilicați: *berilul*, $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$, *crisoberilul*, $Be(AlO_2)_2$

Tabelul 6

A. și mineralele din care se extrag elementele rare greu fuzibile

Elementul	A. în scoarța terestră, %	Principalele surse de obținere
Titanul	0,60	În toate solurile arabile (0,5%) și în minerale: *rutilul*, TiO_2, *ilmenita*, $FeTiO_3$ etc.
Zirconiul	0,020	Minerale: *badeleita*, ZrO_2, *zirconul*, $ZrSiO_4$
Vanadiul	0,02	Foarte dispersat în unele minerale de fier ca titanomagnetitele (0,05–0,8%), în bauxite (0,6%). Are minerale proprii: *patronita*, un amestec complex de sulfuri de vanadiu cu SiO_2, Al_2O_3 etc.
Niobiul	$3,2 \cdot 10^{-5}$	Formează minerale comune: *tantalito-columbitele*, $(Fe,Mn)[(Ta,Nb)O_3]_2$; *titanoniobaștt*: $(Na,Ca,Ce,Ti)(NbO_3)$ etc.
Tantalul	$2,4 \cdot 10^{-5}$	
Molibdenul	$3,2 \cdot 10^{-5}$	Minerale: *molibdenita*, MoS_2 și în amestec cu mineralele de wolfram
Wolframul	$1 \cdot 10^{-4}$	Minerale: *wolframit*, $(Mn, Fe)WO_3$, *scheelit*, $CaWO_3$

a litosferei se concentrează majoritatea oxizilor și hidroxizilor metalici, de Al, Fe, Mn, Ti, Sn, U și alții, formați în procesele de alterare și oxidare a zăcămintelor. La acestea se adaugă și procesele de hidroliză care determină precipitarea unor cationi. Pe cale hidrotermală ori prin procese de alterare și sedimentare s-au format carbonații (Ca, Mg, Fe, Mn, Ba, Sr, Cu) și sulfații (Ca, Ba, Mg, Sr, Pb). Peste două treimi din mineralele cunoscute sînt constituite din compuși ai oxoacizilor, cum sînt silicații, fosfații, cromații, molibdații, wolframații, vanadații și altele. Condițiile existente în decursul proceselor magmatice nu au favorizat formarea de concentrate bogate în compuși halogenați cu excepția clorurilor de sodiu și în mai mică măsură de potasiu și magneziu, a fluorurii de calciu (fluorina, CaF_2) și a fluorurii complexe de aluminiu (criolita, Na_3AlF_6). Clorurile metalelor grele nu se întîlnesc în aceste formații. Prin oxidarea azotului atmosferic în urma unor reacții cu caracter biogen sau prin descărcări electrice din atmosferă au rezultat azotați de sodiu și potasiu (salpetru). Aceștia sînt răspîndiți aproape exclusiv în formațiunile actuale din deșerturile țărilor calde.

Localizarea și principalele surse de obținere a elementelor nemetalice. Elementele nemetalice se găsesc răspîndite în aerul atmosferic (oxigenul, azotul, gazele rare), în apă (hidrogenul și oxigenul), în hidrocarburi (hidrogenul, carbonul), gaze naturale, vulcanice, în stare nativă (sulful și carbonul), sub formă de substanțe organice și de minereuri (tabelul 3).

Localizarea și principalele surse de obținere a elementelor metalice. Pe baza unor parametri cum sînt: răspîndirea în scoarța Pămîntului, gradul de dispersie, adică capacitatea de a forma zăcăminte și gradul de utilizare a elementelor în tehnică, metalele pot fi clasificate în metale tipice și metale rare.

1. *Din grupa metalelor tipice* fac parte în ordinea răspîndirii: Al, Fe, Ca, Na, K, Ba, Sr, Mn, Cu, Cr, Ni, Zn, Co, Sn, Pb, Hg, Cd, Bi, elementele platinice, Au. Excepție făcînd aurul, elementele platinice și în parte argintul și mercurul care apar native, celelalte formează zăcăminte de minereuri în special

Tabelul 5

A. și mineralele din care se extrag elementele rare ușoare

Elementul	A. în scoarța terestră, %	Principalele surse de obținere
Litiul	$5 \cdot 10^{-3}$	Component aproape permanent al unor ape minerale și al apei de mare sub formă de $LiHCO_3$; în aluminosilicați: *spodumenul*, $LiAl(SiO_3)_2$, *lepidolita*, $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}](F,OH)_2$
Beriliul	$6 \cdot 10^{-4}$	Silicați si aluminosilicați: *berilul*, $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$, *crisoberilul*, $Be(AlO_2)_2$

Tabelul 6

A. și mineralele din care se extrag elementele rare greu fuzibile

Elementul	A. în scoarța terestră, %	Principalele surse de obținere
Titanul	0,60	În toate solurile arabile (0,5%) și în minerale: *rutilul*, TiO_2, *ilmenita*, $FeTiO_3$ etc.
Zirconiul	0,026	Minerale: *badeleita*, ZrO_2, *zirconul*, $ZrSiO_4$
Vanadiul	0,02	Foarte dispersat în unele minerale de fier ca titanomagnetitele (0,05—0,8%), în bauxite (0,6%). Are minerale proprii: *patronita*, un amestec complex de sulfuri de vanadiu cu SiO_2, Al_2O_3 etc.
Niobiul	$3,2 \cdot 10^{-5}$	Formează minerale comune: *tantalito-columbitele*, $(Fe,Mn)[(Ta,Nb)O_3]_2$; *titanoniobații*: $(Na,Ca,Ce,Ti)(NbO_3)$ etc.
Tantalul	$2,4 \cdot 10^{-5}$	
Molibdenul	$3,2 \cdot 10^{-5}$	Minerale: *molibdenita*, MoS_2 și în amestec cu mineralele de wolfram
Wolframul	$1 \cdot 10^{-4}$	Minerale: *wolframit*, $(Mn, Fe)WO_4$, *scheelit*, $CaWO_4$

Tabelul 7

A. și sursele din care se extrag metalele rare disperse

Elementul	A. în scoarța terestră, %	Principalele surse de obținere
Rubidiul	$1 \cdot 10^{-3}$	Nu are minerale proprii. Însoțește potasiul mai ales în *carnalită*, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Cesiul	$1 \cdot 10^{-3}$	Acompaniază rubidiul în minerale și roci; *Polucitul*, $Cs(Al_2O_6) \cdot nH_2O$
Galiul	$1,4 \cdot 10^{-3}$	Însoțește aproape constant zincul în *blende*, aluminiul în *bauxite* și *argile*; se recuperează din subproduse rezultate la metalurgia Al, Zn și Pb
Indiul	$1 \cdot 10^{-5}$	Însoțește aproape constant zincul în *blende*, precum și Pb, Cu în minerale. Se recuperează din produsele secundare de la metalurgia Zn, Cu, Pb
Taliul	$1,9 \cdot 10^{-6}$	Taliul însoțește *blendele* și *piritele*. Se recuperează din unele produse secundare rezultate la metalurgia Zn, Pb, Cu
Germaniul	$5,6 \cdot 10^{-4}$	Acompaniază Si, Zn, Fe în minerale, *blendă*, roci silicioase. Apare în ape minerale, cărbuni, țiței etc. Se recuperează din unele produse secundare de la metalurgia Cu, Zn, Pb
Hafniul	$4,2 \cdot 10^{-4}$	Nu are minerale proprii. Însoțește constant zirconiul, extrăgîndu-se din *badeleită*, împreună cu Zr.
Reniul	$1 \cdot 10^{-7}$	Nu are minerale proprii. Însoțește frecvent molibdenul în special în *molibdenită*. Se extrage din prafurile volatile de la prăjirea molibdenitei și din unele reziduuri de la prepararea cuprului

Tabelul 8

Minerale din care se extrag lantanoidele (A, $2 \cdot 10^{-2}$ %)

Grupa de minerale	Denumirea mineralelor
Pămînturi cerice	*Monazita*, (Y, La, Ce, Pr, Th,...) (PO_4, SiO_4) cu 5—10 % ThO_2 și 50—68 % Ce *Bastnasita*, $(Ce,La)CO_3F$
Pămînturi ytrice	*Gadolinita*, (Be_2Y_2Fe) (Si_2O_{10}); *Xenotimul*, YPO_4 *Samarskita*, $Y_4[(Ta,Nb)_2O_7]_3$

oxizi, sulfuri, silicați etc. (tabelul 4). 2. *Metalele rare* cuprind peste 50% din elementele metalice și ele pot fi clasificate în: metale rare ușoare, greu fuzibile, disperse, lantanoide și elementele radioactive naturale: — *metalele rare ușoare* cuprind litiul și berilul răspîndite sub formă de minerale aluminosilicatice (tabelul 5) conținînd 5—12% metal rar; — *metalele rare greu fuzibile* formează minerale de tipul sărurilor unor oxoacizi, mai rar de tipul oxizilor (tabelul 6). În această grupă se află litiul, zirconiul, vanadiul, niobiul, tantalul, molibdenul și wolframul; — *metalele rare disperse* se caracterizează în general prin lipsa mineralelor proprii, iar cînd acestea există nu prezintă importanță practică. Ele se extrag mai ales din deșeuri și produse intermediare sau secundare rezultate la prelucrarea mineralelor sau în procesul de elaborare a metalelor neferoase și a unor substanțe minerale nemetalifere. Din această grupă fac parte: rubidiul, cesiul, indiul, galiul, taliul, germaniul, hafniul și reniul (tabelul 7); — *lantanoidele* se găsesc tot atît de răspîndite ca plumbul și zincul, mai ales sub formă de amestecuri de oxizi proprii cu oxizi de Sc, Y, La și Th, alcătuind așa-zisele „pămînturi rare" (tabelul 8); — *elementele radioactive naturale*, cu $Z > 83$ aparțin celor trei familii radioactive ale uraniului, actiniului și toriului. Răspîndirea și localizarea lor în natură este prezentată în tabelul 9.

Tabelul 9

A. și principalele surse de obținere a elementelor radioactive naturale

Elementul	A. în scoarța terestră, %	Principalele surse din care se obțin
Poloniul	$5 \cdot 10^{-6}$	Apare în urma transformărilor succesive în cele trei familii radioactive naturale sub forma a 7 izotopi. Se extrage din *pehblendă*, U_3O_8, care conține 0,1 mg Po/1 tonă
Radonul		Apare în cele trei familii radioactive naturale sub formă de izotopi : radonul (Rn), actinonul (An) și toronul (Tn). Se concentrează deasupra continentelor 10^{-13} Ci/l
Radiul	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$	Apare sub forma a 4 izotopi în cele trei familii radioactive naturale. *Pehblenda* conține 200 mg Ra/t
Actiniul	$5 \cdot 10^{-14}$	Toate mineralele de uraniu conțin actiniu cca 10^{-10} g Ac/1g U
Toriul	$8 \cdot 10^{-4}$	Apare sub forma a 6 izotopi în cele trei familii radioactive naturale. Minerale : *torita*, $ThSiO_4$, *monazita*, (Y, La, Ce, Pr, Th, ...) (PO_4, SiO_4)
Protactiniul	$7 \cdot 10^{-7}$	Se formează din ^{235}U prin dezintegrări α și β
Uraniul	$3 \cdot 10^{-4}$	Amestec de 3 izotopi naturali : ^{238}U 99,28 %, generatorul familiei uraniului ; ^{235}U(UAc) 0,71 %, generatorul familiei actiniului ; ^{234}U(UII) 0,0051 % membru al familiei uraniului. Are numeroase minerale de tip : oxizi, hidroxizi, uranați, fosfați, arsenați, vanadați, niobați, tantalați, titanați, carbonați, sulfați etc. Se extrage din *pehblendă*, U_3O_8, *uraninit*, UO_2. Apare și în bitumen, șisturi argiloase, apa mărilor și occanelor ($0{,}4 \cdot 10^{-7}$ — $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ g U/l)

Tabelul 10

A. elementelor în univers

Element	Z	A. (număr de atomi la 10^4 atomi siliciu)	Element	Z	A. (număr de atomi la 10^4 atomi siliciu)
H	1	$4 \cdot 10^8$	Si	14	10 000
He	2	$3 \cdot 10^7$	P	15	100
Li	3	1	S	16	3 750
Be	4	0,20	Cl	17	90
B	5	0,24	Ar	18	1 500
C	6	35 000	K	19	32
N	7	66 000	Ca	20	490
O	8	215 000	Sc	21	0,3
F	9	16	Ti	22	24
Ne	10	86 000	V	23	2,2
Na	11	440	Cr	24	78
Mg	12	9 100	Mn	25	69
Al	13	950	Fe	26	6 000

Tabelul 11

A. elementelor în atmosfera Soarelui

Element	Z	A. (număr de atomi la 10^4 atomi siliciu)	Element	Z	A. (număr de atomi la 10^4 atomi siliciu)
H	1	$5{,}1 \cdot 10^8$	Ca	20	870
He	2	$1 \cdot 10^8$	Sc	21	1,1
C	6	10 000	Ti	22	47
N	7	21 000	V	23	5,9
O	8	$2{,}8 \cdot 10^6$	Cr	24	200
Na	11	1 000	Mn	25	150
Mg	12	17 000	Fe	26	27 000
Al	13	1 100	Co	27	55
Si	14	10 000	Ni	28	470
S	16	4 300	Cu	29	8,7
K	19	81	Zn	30	31

A. *elementelor în univers* descreşte cu numărul atomic Z. Pentru elementele cu Z 26—44, a. raportate la siliciu (nr. atomi la 10^4 atomi Si) sînt cuprinse între 1—0,1 cu mici excepţii, iar pentru cele cu $Z > 45$ sînt de ordinul 0,01 sau mai mici (tabelul 10). Luna, aşa cum s-a stabilit pe baza

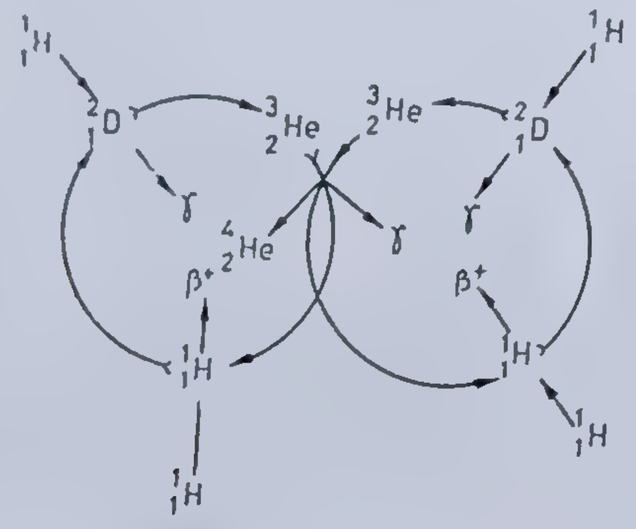


Fig. 2. Ciclul hidrogenului în Soare şi în stele

analizelor de roci aduse de cosmonauţi, are o compoziţie analogă cu cea din litosfera Pămîntului, în schimb nu are atmosferă, întocmai ca şi în cazul planetei Mercur. Avînd o atracţie gravitaţională mică, acestea au pierdut eventualele gaze ce au putut exista la formarea lor, care au scăpat de mult în spaţiul interplanetar. Din contră, în Soare, din cauza gravitaţiei mari, care reţine atomii şi moleculele mici în atmosfera sa, conţinutul de hidrogen şi heliu este mare. Totodată, pentru a se explica producerea necontenită a unei cantităţi uriaşe de energie (Soarele eliberează în fiecare secundă o energie echivalentă cu 500 000 tone masă, iar în centrul lui temperatura este de $15 \cdot 10^6$), K. H. Bethe (1938) presupune că în Soare şi în stele există reacţii nucleare în ciclu ale hidrogenului (fig. 2), în care hidrogenul şi heliul nu se uzează, ci se regenerează continuu. Prin analiză spectroscopică s-au identificat în Soare 66 elemente şi este probabil să fie prezente şi celelalte (tabelul 11). În cazul planetei Venus, a cărei temperatură medie este de 425°C, atmosfera din jurul ei este formată în mare parte din dioxid de carbon, presiunea la suprafaţa planetei fiind de 100 atm. De asemenea şi în cazul planetei Marte, atmosfera este compusă peste 90 % din dioxid de carbon, în jurul polilor fiind calote albe glaciale compuse din zăpadă de dioxid de carbon. Pe Marte, temperatura variază în limite foarte largi, de la 3° C (la ecuator), la —120° C (la latitudine de 80° noaptea). Planeta Jupiter este constituită aproape numai din hidrogen şi heliu, iar la suprafaţa planetei se află o presiune enormă de 1 000 at, care favorizează trecerea hidrogenului într-o stare metalică, necunoscută pe Pămînt, iar miezul planetei probabil este format dintr-un aliaj de heliu şi hidrogen metalic. Temperatura la suprafaţa ei este de —120°C. Nebuloasele gazoase şi gazele interstelare sînt compuse din hidrogen (65 %) şi heliu (aproape tot restul).

Bibl. : Marcu, Gh., Brezeanu, M., Bâtcă, A., Bejan, C., Cătuneanu, R., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981 ; Nenițescu, C. D., *Chimie generală*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979 ; Sankov, A. A., *Geochimie*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1954 (trad. din limba rusă).

ABUNDENȚA IZOTOPILOR ÎN NATURĂ, proporţie în care sînt conţinuţi izotopii în elementele mixte, elemente formate din amestecuri de izotopi. Dintre toate elementele, numai 21 apar formate dintr-un singur izotop (monoizotop) şi anume : Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Os, As, Y, Nd, Rh, Ir, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Ta, Au şi Bi. Majoritatea elementelor cu Z 1—83 sînt amestecuri de izotopi stabili (tabelul 1). Toate,

Tabelul 1

Abundenţa izotopilor naturali

Z	Element	Număr de masă, A ; în paranteze, abundenţa în %					
1	H	1(99,984)	2(0,016)				
2	He	4(100)	3(10^{-4})				
3	Li	6(7,30)	7(92,70)				
5	B	10(18,8)	11(81,2)				
6	C	12(98,9)	13(1,1)				
7	N	14(99,6)	15(0,4)				
8	O	16(99,76)	17(0,04)	18(0,20)			
10	Ne	20(90,5)	21(0,3)	22(9,2)			
12	Mg	24(78,6)	25(10,1)	26(11,3)			
14	Si	28(92,2)	29(4,7)	30(3,1)			
16	S	32(95,1)	33(0,74)	34(4,2)	36(0,016)		
17	Cl	35(75,4)	37(24,6)				
18	Ar	36(0,35)	38(0,08)	40(99,6)			
19	K	39(93,26)	40*(0,012)	41(6,73)			
20	Ca	40(96,92)	42(0,64)	43(0,13)	44(2,13)	46(0,003)	48(0,18)
22	Ti	46(7,9)	47(7,8)	48(73,5)	49(5,5)	50(5,3)	
24	Cr	50(4,3)	52(83,8)	53(9,5)	54(2,4)		
26	Fe	54(5,8)	56(91,6)	57(2,2)	58(0,3)		
28	Ni	58(67,8)	60(26,2)	61(1,2)	62(3,7)	64(1,2)	
29	Cu	63(68,9)	65(31,1)				
30	Zn	64(48,9)	66(27,8)	67(4,1)	68(18,6)	70(0,6)	
31	Ga	69(60,2)	71(39,8)				
32	Ge	70(21,2)	72(27,3)	73(7,9)	74(37,1)	76(8,5)	
34	Se	74(0,9)	76(9,0)	77(7,6)	78(23,5)	80(49,8)	82(9,2)
35	Br	79(50,5)	81(49,5)				
36	Kr	78(0,34)	80(2,23)	82(11,50)	83(11,48)	84(57,02)	86(17,43)
37	Rb	85(72,1)	87*(27,9)				
38	Sr	84(0,55)	86(9,75)	87(6,96)	88(82,74)		
40	Zr	90(51,5)	91(11,2)	92(17,1)	94(17,4)	96(2,8)	
42	Mo	92(15,8)	94(9,0)	95(15,7)	96(16,5)	97(9,5)	98(23,8)

(urmare tabelul 1)

Z	Element	Număr de masă, A; în paranteze, abundența în %					
..	..	100(9,6)					
46	Pd	102(0,8)	104(9,3)	105(22,6)	106(27,1)	108(26,7)	110(13,5)
47	Ag	107(51,92)	109(48,08)				
50	Sn	112(0,94)	114(0,65)	115(0,33)	116(14,36)	117(7,51)	118(24,21)
		119(8,45)	120(33,11)	122(4,61)	124(5,83)		
51	Sb	121(57,25)	123(42,75)				
54	Xe	124(0,09)	126(0,09)	128(1,92)	129(26,44)	130(4,08)	131(21,18)
		132(26,89)	134(10,44)	136(8,87)			
58	Ce	136(0,19)	138(0,25)	140(88,5)	142(11,07)		
60	Nd	142(27,1)	143(12,1)	144(23,8)	145(8,3)	146(17,3)	148(5,7)
		150(5,6)					
63	Eu	151(47,8)	153(52,2)				
71	Lu	175(97,5)	176*(2,5)				
74	W	180(0,16)	182(26,4)	183(14,3)	184(30,7)	186(28,5)	
75	Re	185(37,07)	187(62,93)				
78	Pt	192(0,78)	194(30,2)	195(35,2)	196(26,6)	198(7,2)	
80	Hg	196(0,15)	198(10,12)	199(17,04)	200(23,25)	201(13,18)	202(29,54)
		204(6,72)					
82	Pb	204(1,36)	206(25,12)	207(21,25)	208(52,27)		
90	Th	232*(100)					
92	U	238*(99,274)	235*(0,720)	234*(0,006)			

Asteriscul * indică un izotop radioactiv

cu excepția beriliului, au numere atomice, Z, impare. O deosebită importanță practică o are faptul că proporția (abundența) izotopilor în elementele mixte din natură este aceeași. Astfel, hidrogenul din natură este format din amestecul a doi izotopi stabili cu numerele de masă 1 și 2, în proporție de 5 500 atomi ^{1}H la un atom ^{2}H (deuteriu, D). Totodată la 10^{18} atomi de ^{1}H se află și un atom ^{3}H (tritiu, T) radioactiv ($t_{1/2}$ 12,4 a) care se formează permanent în natură (0,14 atomi tritiu pe 1 cm²/s) pe baza interacțiunii componentei neutronice a radiațiilor cosmice, conform reacției nucleare $^{14}_{7}N\ (n, {}^{3}T)\ ^{12}_{6}C$. Oxigenul este un amestec de trei izotopi : ^{16}O ; ^{17}O ; ^{18}O în proporție de 3 150 : 1 : 5, azotul ^{14}N (99,6 %) cu ^{15}N (0,4 %), iar carbonul un amestec de ^{12}C (98,9 %) cu ^{13}C (1,1 %) și un număr mic de atomi de $^{14}C^{*}$ radioactiv ($t_{1/2}$ 5 568 a) care se formează permanent în atmosferă (1 atom ^{14}C pe cm²/s în adîncimea atmosferei), pe baza reacției $^{14}_{7}N\ (n, p)\ ^{14}_{6}C$. În prezent se cunosc cca 275 izotopi stabili și peste 1 200 izotopi radioactivi artificiali (v. *Izotopi radioactivi*). Pe lîngă hidrogen și carbon, se mai cunosc și alte elemente care conțin, într-o proporție mică în amestec cu izotopi stabili, și cîte un izotop radioactiv natural : ^{40}K (0,011 %), ^{87}Rh (27,55 %), ^{115}In (95,77 %), ^{144}Nd (23,87 %), ^{147}Sm (15,07 %), ^{176}Lu (2,6 %) și ^{187}Re (62,93 %). Elementele cu $Z > 83$ sînt formate numai din amestecuri de izotopi radioactivi naturali, în particular uraniul fiind un amestec de trei izotopi : ^{238}U (99,28 %) generatorul familiei uraniului, ^{235}U (UAc) 0,71 % generatorul familiei actiniului și ^{234}U (U^{II}) 0,005 % membru în familia uraniului.

Bibl. : Marcu, Gh., *Chimia elementelor radioactive*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971 ; Nenițescu, C. D., *Chimie generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979 ; Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1972 ; Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*, I, Masson et Cie, Éditeurs, Paris, 1956.

ABUR, vapori de apă. **A.** este principalul agent termic folosit în tehnică pentru producerea de lucru mecanic, încălzire în scopuri tehnologice etc. Principalii consumatori industriali de abur sînt :

1) termocentralele, centralele nucleare ; ele folosesc abur de înaltă temperatură și presiune pentru acționarea turbinelor și producerea de curent electric ;

Tabelul 1

Proprietățile vaporilor de apă, în funcție de temperatură

Proprietatea	U.M.	0°C	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C
Căldura specifică	$\frac{kcal}{kg \cdot grd}$	0,444	0,452	0,469	0,478	0,493	0,509	0,526	0,543	0,560
Viscozitatea	cP	0,0085	0,0123	0,0161	0,0198	0,0232	0,0266	0,0299	0,0331	0,0361
Conductivitatea termică	$\frac{kcal}{m \cdot h \cdot grd}$	0,0139	0,0206	0,0284	0,0373	0,0474	0,0581	0,0707	0,0842	0,0988

2) prese, ciocane, forje, alte agregate industriale ; se foloseşte abur de 8—10 bar, saturat sau supraîncălzit ;
3) instalaţii ce folosesc abur în scopuri tehnologice (încălzire, antrenare, distilare, uscare etc.).
Deşi posibilă şi întîlnită în industrie, folosirea a. de presiune şi temperatură ridicată creşte costul echipamentelor şi scade fiabilitatea instalaţiilor în exploatare. În industria chimică, folosirea a. ca principal agent termic se sprijină pe următoarele argumente :
1) căldură latentă de vaporizare (condensare) mare ;
2) coeficient ridicat de transfer termic ; pentru aburul în condensare acest coeficient atinge în medie 2 300 W/m² grd ;
3) temperatură constantă pe parcursul operaţiei de cedare a căldurii atunci cînd, cazul cel mai răspîndit, se foloseşte abur saturat ; se evită astfel solicitările termice deosebite ale utilajelor ;
4) vîscozitate acceptabilă (cu urmări favorabile în special în transportul său în conducte, pierderea de presiune fiind moderată) ;
5) caracter netoxic şi neinflamabil ;
6) cost redus.
Uzinele chimice au, în general, o gospodărie proprie de abur, integrată, ceea ce prezintă avantajul preluerării centralizate, al producerii aburului cu proprietăţi constante (presiune mică, medie, mare), al recuperării şi recirculării condensatului (scăzînd astfel preţul de cost al a.). Datorită imiscibilităţii sale cu unele substanţe organice, a. este folosit la separarea prin antrenare (v. *Antrenare*).
V. *Răcire, Evaporare, Ejector, Încălzire.*

ACCELERATORI DE PARTICULE ELEMENTARE, instalaţii complexe destinate producerii de particule cu o energie înaltă şi foarte înaltă, prin accelerarea lor în cîmpuri electromagnetice. Funcţie de structura acceleratorului respectiv, accelerarea particulelor se realizează pe traiectorii liniare sau circulare (ciclice). Dezvoltarea impetuoasă a fizicii nucleare este în strînsă legătură cu dezvoltarea tehnicii **a. de p. e.**, exercitînd astfel o influenţă favorabilă şi reciprocă una asupra celeilalte.
În prima perioadă a dezvoltării **a. de p. e.**, pînă prin anii '30, accelerarea se realiza în instalaţii numite generatori de înaltă tensiune în cascadă, precum şi în alte tipuri, în care particulele (electronii) treceau prin cîmpuri electrice succesive, de intensităţi tot mai mari. Se mai foloseau în acest scop descărcări electrice în impulsuri, de la un sistem de condensatori. Cîţiva ani mai tîrziu, pentru accelerarea particulelor (electronilor) s-au utilizat generatorii de înaltă tensiune, în care se putea realiza o creştere succesivă a potenţialului electric (generatorul Van de Graaff) ce ducea la o accelerare succesivă a electronilor, pînă la energii de cîţiva MeV (1 MeV = $= 10^6$ eV). Concomitent cu acest principiu de accelerare, s-a dezvoltat şi principiul accelerării particulelor fie pe o traiectorie liniară, pe care acestea o parcurg într-un cîmp accelerator de înaltă tensiune (acceleratori liniari), fie pe o traiectorie circulară (în spirală), pe care particulele o repetă de multe ori, într-un cîmp electromagnetic (ciclotronul).
Datorită descoperirii principiului autofazării fasciculului de particule (în 1944 de savantul sovietic Veksler), care a fost aplicat în construcţia acceleratorilor cu traiectorie circulară (ciclică), s-a obţinut o creştere substanţială a energiei particulelor accelerate, de la cea de cîţiva MeV la cea de ordinul zecilor de GeV (1 GeV = 10^9eV). Ca urmare a acestui fapt, au apărut noi tipuri de acceleratori foarte puternici, cum sînt : fazotronul, sincrotronul şi sincrofazotronul, care în prezent accelerează particule elementare pînă la energii de ordinul zecilor şi sutelor de TeV (1 TeV = 10^{12}eV). Pentru astfel de acceleratori giganţi ale căror traiectorii au raze de sute de metri (acceleratorul de la Serpuhovo, URSS, are raza de 236 m şi lungimea orbitei de 1483 m), sînt necesari alţi acceleratori mai mici, ca treaptă de amorsare, care să injecteze pe orbită particule deja accelerate la o energie suficient de mare, de ordinul 10 MeV.
În prezent, oamenii de ştiinţă din mai multe ţări lucrează la proiectele unor acceleratori şi mai mari, care să furnizeze particule accelerate pînă la energii de ordinul a 1000 TeV. Un astfel de accelerator gigant ar avea o rază medie a orbitei inelului de accelerare de 2475 m şi o lungime a acesteia de 15 552 m, care la rîndul lui necesită un accelerator liniar de injecţie a particulelor cu energia de 800 MeV şi un alt accelerator intermediar cu energia de accelerare de 18 TeV şi în final acceleratorul principal, care ridică energia particulelor accelerate pînă la 1000 TeV.
Funcţie de forma traiectoriei sau de caracterul interacţiunii cîmpului de accelerare cu particulele respective, acceleratorii se împart în 5 grupe principale.

1. *Acceleratori cu acţiune directă*, în care, pentru accelerare, se folosesc cîmpuri electrice statice sau cvasistatice. Din această grupă fac parte acceleratorii Van de Graaff, acceleratorii tip generatori în cascadă, acceleratorii tip transformator în impulsuri etc.

2. *Acceleratori liniari cu rezonator*, care pot fi cu undă progresivă sau cu undă staţionară.

3. *Acceleratori ciclici cu rezonanţă.* Această grupă este cea mai mare şi diversificată, cuprinzînd tipurile :

a) ciclotronul, cu cîmp magnetic constant în timp şi cu frecvenţa constantă a cîmpului de accelerare ;

b) fazotronul, cu cîmp magnetic constant în timp şi cu frecvenţă înaltă şi variabilă a cîmpului de accelerare ;

c) sincrotronul, cu cîmp magnetic variabil în timp şi cu frecvenţă înaltă şi constantă a cîmpului de accelerare ;

d) sincrofazotronul, cu cîmp magnetic variabil în timp şi cu frecvenţă variabilă a cîmpului de accelerare ;

e) microtronul, accelerator de electroni, cu cîmp magnetic constant în timp şi cu frecvenţă înaltă şi constantă, dar cu raport variabil al frecvenţei cîmpului de accelerare, faţă de frecvenţa de rotaţie a particulei.

4. *Acceleratori ciclici cu inducţie* (betatronul). Accelerarea particulelor în aceste instalaţii se produce datorită cîmpului electric în spirală.

5. *Acceleratori de plasmă* (în curs de experimentare).

Principiul de funcţionare (accelerare) a acceleratorilor se bazează pe interacţiunea particulelor încărcate cu cîmpurile electric şi magnetic. Asupra particulelor aflate în mişcare în accelerator acţionează forţa Lorentz (F_L) condiţionată de cîmpurile electric $\vec{\mathcal{E}}$ şi magnetic $\vec{H}$:

$$F_L = \frac{e}{c}[\vec{v}\,\vec{H}] + e\,\vec{\mathcal{E}},$$

unde e este sarcina particulei, c — viteza luminii, $\vec{v}$ — viteza particulei. Sub acţiunea cîmpului magnetic, particula se deplasează pe traiectoria sa cu o frecvenţă de rotaţie

$$\omega = e\langle H\rangle/mc,$$

unde $\langle H\rangle$ reprezintă valoarea medie a cîmpului magnetic de-a lungul traiectoriei, m este masa particulei în mişcare, care, conform teoriei relativităţii, se determină cu ajutorul relaţiei

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}},$$

în care m_0 este masa de repaus a particulei, iar $\beta = v/c$. În final particula va primi o energie de accelerare descrisă de relaţia

$$E = E_0 + W = \sqrt{E_0^2 + (eHR)^2},$$

unde W reprezintă energia cinetică a particulei, E_0 — energia de repaus a particulei, iar R— raza de curbură a traiectoriei particulei. În cele ce urmează se descrie succint modul de funcţionare a unor acceleratori mai răspîndiţi aflaţi în exploatare în ţara noastră :

A. *Ciclotronul*, inventat şi construit prima dată de savantul E. O. Lawrence în 1932, este un accelerator ciclic pentru particule încărcate şi grele. Există două categorii : ciclotron cu cîmp magnetic axial-simetric şi ciclotron cu cîmp magnetic cu variaţie azimutală. Ciclotronul se compune din următoarele părţi principale : doi duanţi situaţi între polii unui electromagnet, generatorul de tensiune înaltă şi electrodul de ghidaj. Schema simplificată a ciclotronului (fără electromagnet) este arătată în fig. 1. Polii electromagnetului sînt astfel aşezaţi încît cîmpul magnetic să fie perpendicular pe planul desenului din fig. 1.

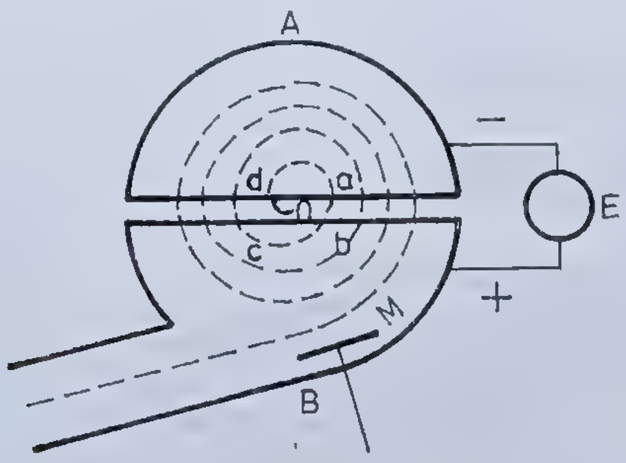


Fig. 1. Schema ciclotronului.

Accelerarea particulelor în ciclotron decurge astfel : particulele cu sarcină pozitivă sînt injectate în punctul O în centrul spaţiului dintre duanţi. Din acest punct, dacă duantul A este încărcat cu sarcină electrică negativă, atunci ionii pozitivi sînt atraşi în duantul A şi aflîndu-se în cîmp magnetic vor urma o traiectorie curbilinie (circulară). În momentul astfel calculat, cînd particulele accelerate ajung deja la punctul de ieşire *a* din duantul A, cu ajutorul generatorului E de înaltă tensiune, duantul B este încărcat cu sarcină de semn negativ, care din nou atrage particulele încărcate pozitiv şi vor intra prin punctul *b* în duantul B, urmînd mai departe traiectoria *b-c* sub influenţa cîmpului magnetic. La fel, cînd particulele accelerate sînt pe cale de a ieşi din duantul B, din nou generatorul E schimbă sarcina electrică a duantului A făcîndu-o de semn negativ şi particulele încărcate pozitiv sînt şi mai puternic accelerate spre punctul *d* din duantul A. În acest moment ciclul se repetă de multe ori pînă ce particulele ating energia prevăzută, după care, cu ajutorul electrodului M fasciculul de particule este deviat de la traiectoria curbilinie în punctul *c* şi îndreptat spre ţinta pe care trebuie să o bombardeze. În ciclotron particula porneşte la început de pe o traiectorie cu rază mică trecînd succesiv pe altele cu raze tot mai mari pînă ce ajunge pe ultima orbită cu raza cea mai mare, unde şi viteza ei cinetică (energia totală) va fi cea mai mare, astfel că parcursul traiectoriei, deşi mult mai mare, să fie făcut în acelaşi timp, ca pe orbitele cu raze mici, dar pe care particulele se mişcă cu viteză mai mică. Rezultă că toate particulele, indiferent de viteza lor şi raza orbitei pe care se află, parcurg distanţele din duantul A sau B în acelaşi timp. Frecvenţa de rotaţie ω a tuturor particulelor este egală şi este dată de relaţia

$$\omega = He/2\pi mc$$

care arată că ele se mişcă cu aceeaşi perioadă $T = 1/\omega$, obţinînd astfel o sincronizare a vitezei orbitale a particulelor cu schimbarea de fază a duanţilor.

Avînd în vedere că, în conformitate cu teoria relativităţii, viteza particulelor accelerate în ciclotron este limitată de creşterea masei lor, ceea ce duce la desincronizare, energiile de accelerare sînt de asemenea limitate; de exemplu pentru protoni nu depăşesc valoarea de 20 MeV. Masa unui electron accelerat la o viteză de aproximativ 99 % din valoarea vitezei luminii creşte de circa 5,9 ori faţă de valoarea masei de repaus a electronului. Pentru a înlătura această dificultate s-a inventat sincrofazotronul (şi fazotronul), în care se aplică principiul autofazării. Aceasta se poate obţine prin micşorarea treptată şi periodică a intensităţii cîmpului magnetic (în cazul sincrofazotronului) sau a celui electric (în cazul fazotronului), astfel încît să se păstreze sincronizarea dintre mişcarea particulei şi schimbarea de fază.

În România funcţionează încă din anul 1958 un ciclotron în cadrul Institutului de Fizică şi Inginerie Nucleară, care accelerează protoni, deuteroni şi ioni grei.

B. *Acceleratori liniari.* În acceleratorii liniari, procesul de accelerare se bazează pe interacţiunea dintre fasciculul de electroni şi un cîmp electric de înaltă frecvenţă produs într-un rezonator. Acest tip de accelerator realizează o accelerare a electronilor în undă staţionară. Un alt tip de accelerator liniar este acel cu accelerare în undă progresivă, în care cîmpul electric se propagă într-un ghid de undă. În acest sistem de accelerare electronii sînt injectaţi într-un ghid cilindric cu diafragme situate la anumite distanţe astfel calculate ca să fie o sincronizare între viteza de propagare a fazei şi viteza medie a electronilor, în fiecare stadiu al accelerării.

Pentru ilustrare, se arată schema simplificată (fig. 2) a unui accelerator liniar. Un astfel de accelerator constă dintr-un tub lung, în interiorul căruia sînt introduşi electrozii de accelerare, confecţionaţi din cilindri metalici. Aceşti cilindri metalici (electrozi) sînt alimentaţi cu curent alternativ de la un generator, astfel încît semnul sarcinii electrice în electrozi să se schimbe periodic, conform fazei curentului aplicat pe aceştia. Fasciculul de electroni (ioni) trecînd prin cilindru va fi atras de cîmpul de semn contrar din al doilea cilindru şi respins, în acelaşi timp, de cîmpul primului cilindru care este de acelaşi semn cu ionul respectiv. Viteza de accelerare a ionilor între aceşti doi cilindri va fi proporţională cu diferenţa de potenţial dintre cilindri. În momentul cînd fasciculul de ioni a parcurs primul cilindru, are loc schimbarea de fază (comutarea de curent), adică primul cilindru capătă o sarcină pozitivă şi al doilea o sarcină negativă şi ciclul se repetă, pînă ce fasciculul parcurge tot tubul de accelerare. Dat fiind că viteza de propagare a fasciculului de ioni

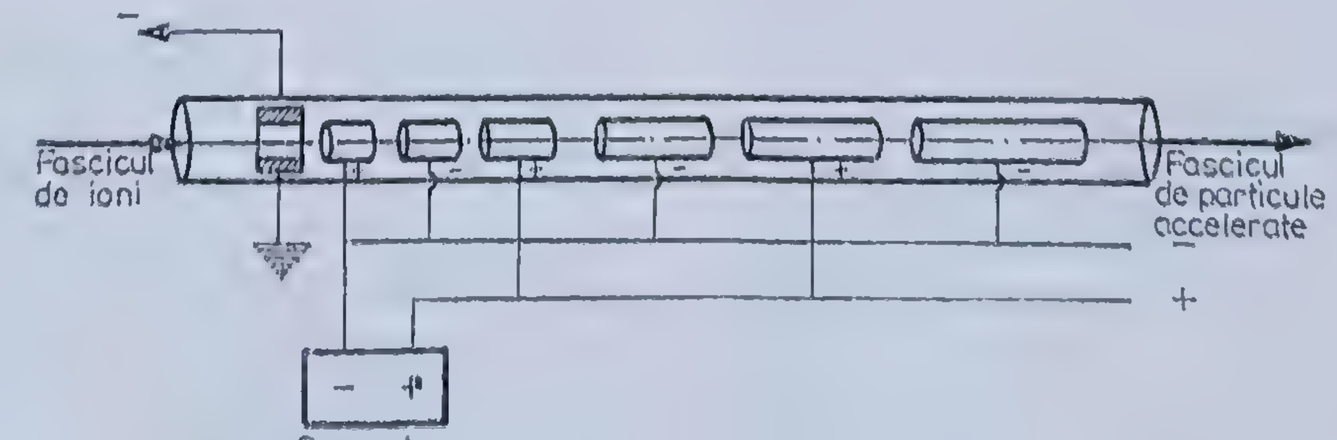


Fig. 2. Schema acceleratorului liniar.

creşte, pentru a păstra sincronizarea, trebuie ca şi lungimea cilindrilor (electrozilor) să crească progresiv. Dacă lungimea electrozilor este bine calculată faţă de viteza de propagare a particulelor accelerate, atunci momentul în care ies dintr-un cilindru şi momentul de schimbare a fazei de curent vor fi simultane şi astfel se poate menţine o sincronizare corespunzătoare ce duce la o accelerare eficientă.
În final, energia particulelor accelerate, în acest tip de acceleratori, este proporţională cu diferenţa de potenţial aplicată pe electrozi şi cu numărul de cilindri parcurşi de fasciculul de ioni, adică energia particulelor va fi $E = nU$, unde n este numărul de cilindri, iar U diferenţa de potenţial. Într-un astfel de accelerator lung de 2—4 m, ce conţine cîteva zeci de electrozi (cilindri) şi cu o sursă de alimentare de 80 kV, energia particulelor accelerate poate ajunge la 2—3 MeV. Actualmente există multe variante ale acestui tip de accelerator, în funcţiune în multe ţări între care şi România, care a suferit în timp o perfecţionare tehnică şi o serie de adaptări (componente) specifice scopului pentru care aceştia sînt utilizaţi, avînd performanţe înalte, furnizînd particule cu energii pînă la sute de MeV.

C. *Betatronul* este un accelerator ciclic de electroni, cu acţiune inductivă şi cu orbită fixă. În principiu, betatronul poate fi privit ca fiind un transformator a cărui bobină secundară serveşte fluxul de electroni. Bobina secundară are un miez circular pe care este înfăşurat un conductor electric. Acesta este aşezat într-o cavitate vidată, în care se injectează electroni, în prealabil accelerați printr-un sistem simplu pînă la cîteva zeci de kilovolţi. Cînd bobina primară este alimentată cu curent alternativ, electronii vor urma în jurul bobinei o traiectorie în spirală. Perpendicular pe planul traiectoriei se produce un cîmp magnetic a cărui intensitate creşte treptat cu creşterea vitezei electronilor. Cîmpul magnetic are menirea să menţină electronii pe orbită şi în acelaşi timp să le imprime o accelerare. La un anumit punct al traiectoriei (orbitei) electronilor, aceştia sînt deviaţi de la traiectoria circulară şi extraşi pentru a fi îndreptaţi spre ţinta pe care aceştia trebuie să o iradieze (bombardeze), fie direct, fie prin radiaţii X de frînare, care se pot produce atunci cînd asemenea electroni accelerați sînt frînați (absorbiţi) într-o placă metalică de wolfram sau tantal etc. Astfel se pot obţine fascicule de electroni de energii pînă la cel mult 400 MeV, care de fapt este limita teoretică ce poate fi atinsă. Într-un betatron cu energia de 100 MeV, electronul parcurge orbita circulară de circa 250 000 ori, cîştigînd energie la fiecare ciclu (cîte 400 eV).
Betatronul este o instalaţie (accelerator) relativ compactă şi mai ieftină decît alte tipuri de acceleratori. Pentru un betatron cu energia de 2,3 MeV este suficient un miez al magnetului cu o greutate de circa 135 kg, iar pentru unul de 20 MeV acest miez are o greutate de 3500 kg.
Betatronul este frecvent utilizat în industrie ca sursă de radiaţii X pentru gammagrafia pieselor grele, în medicină pentru iradieri terapeutice, sau în diferite laboratoare de cercetare pentru iradieri şi studii cu radiaţii ionizante.
În România există fabricate şi puse în funcţiune diferite tipuri de betatroane (Institutul de Fizică şi Inginerie Nucleară) şi de asemenea puse în exploatare curentă în diferite ramuri ale economiei naţionale.

ACCELERATORI DE VULCANIZARE v. VULCANIZARE.

ACCEPTORI DE RADICALI LIBERI. Radicalii liberi *produşi prin radioliză* sînt atomi sau molecule care posedă în structura lor unul sau mai mulţi electroni nepereche aţi ce au un potenţial ridicat de formare de legături chimice. Radicalii liberi sînt specii foarte reactive. Ei se formează atunci cînd o legătură covalentă se desface de aşa manieră, încît la fiecare fragment rămîne cîte unul din electronii legăturii respective. Sub acţiunea radiolitică a radiaţiilor ionizante, radicalii liberi se produc prin disocierea moleculelor excitate şi prin reacţii ion-moleculă, în procese de oxidoreducere. Astfel, prin radioliza apei şi a soluţiilor apoase a unor compuşi organici şi anorganici, se produc speciile :

$$H_2O \longrightarrow \dot{O}H,\ H\dot{O}_2,\ \dot{H},\ H_2O_2,\ H_2O^+,\ \bar{e}_q$$

$$\left.\begin{aligned} NH_3^+ &\longrightarrow \dot{N}H_2 + H \\ NH_4^+ &\longrightarrow NH_3 + \dot{H} \\ RX &\longrightarrow \dot{R} + X^- \end{aligned}\right\} \quad \text{Disociaţie}$$

R = radical organic

X = atom de halogen

$$\left.\begin{aligned} RH_n^+ + S &\longrightarrow \dot{R}H + SH \\ RH^+ + H &\longrightarrow \dot{R} + H_2 \end{aligned}\right\} \quad \text{Reacţie ion-moleculă}$$

$$M^{z+} + RO_2H \longrightarrow M^{(z+1)+} + \dot{R}O + OH^- \quad \text{Reacţie redox}$$

şi multe alte specii obţinute prin reacţii radiolitice.
Substanţele chimice care capturează, în mod selectiv, radicalii liberi, se numesc **a. de r. l.** Unele substanţe în stare moleculară, ca iodul, bromul, oxidul de azot sau unii compuşi organici ai sulfului etc. sînt captatori specifici pentru radicalii organici. Oxigenul molecular, datorită stării sale fundamentale de triplet, este de asemenea un acceptor eficient de radicali liberi.
Iodul molecular reacţionează cu radicalii organici formînd compuşi iodurați :

$$\dot{R} + I_2 \rightarrow RI + \dot{I}$$

iar oxigenul în reacţiile cu radicalii liberi participă printr-unul din electronii săi neimperecheaţi formînd un nou radical peroxidic, care la rîndul său reacţionează cu moleculele, producînd o autoxidare.

Pentru radicalii liberi ai hidrogenului, $\dot{H}$, un acceptor de radicali liberi este iodul molecular care reacţionează foarte rapid cu $\dot{H}$ dînd acidul iodhidric HI.
Radicalii liberi rezultaţi prin radioliza alcanilor (radicali de alchil şi atomi de hidrogen) pot fi uşor capturaţi de acceptorii de radicali : iodul, oxigenul, mercaptanii (tiolii) şi monomerii acrilici etc.
A. de r. l. au o dublă importanţă în chimie : *a)* servesc ca mijloc direct pentru identificarea radicalilor liberi formaţi într-un sistem radiolitic oarecare şi pentru determinarea mecanismului şi a randamentului de reacţie (radioliză); *b)* servesc ca agenţi radioprotectori într-o serie largă de procese radiolitice atît *in vitro* cît şi *in vivo*. Mecanismele de reacţie radical-acceptor sînt variate şi depind de natura şi structura radicalului liber pe de o parte şi de structura chimică (natura grupelor funcţionale) a acceptorului pe de altă parte.

O mare importanţă pentru protecţia contra efectelor *in vivo* ale radiaţiilor nucleare o au acceptorii de radicali liberi din următoarele clase de substanţe :

1. Aminoacizii cu atomi de sulf în structura chimică : cistamină, cisteamină, cistină, cisteină, metionină, selenometionină, 2-aminotiazolină, S-γ aminopropilizotiouroniu etc.

2. Vitaminele : acidul ascorbic, acidul nicotinic, cianocobalamina (B_{12}), tiamina (B_1), piridoxina (B_6) etc.

3. Bazele purinice şi pirimidinice.

4. Antibioticele : oxitetraciclina, clortetraciclina, cloramfenicolul.

5. Gamma-globulinele.

crește, pentru a păstra sincronizarea, trebuie ca și lungimea cilindrilor (electrozilor) să crească progresiv. Dacă lungimea electrozilor este bine calculată față de viteza de propagare a particulelor accelerate, atunci momentul în care ies dintr-un cilindru și momentul de schimbare a fazei de curent vor fi simultane și astfel se poate menține o sincronizare corespunzătoare ce duce la o accelerare eficientă.
În final, energia particulelor accelerate, în acest tip de acceleratori, este proporțională cu diferența de potențial aplicată pe electrozi și cu numărul de cilindri parcurși de fasciculul de ioni, adică energia particulelor va fi $E = nU$, unde n este numărul de cilindri, iar U diferența de potențial. Într-un astfel de accelerator lung de 2—4 m, ce conține cîteva zeci de electrozi (cilindri) și cu o sursă de alimentare de 80 kV, energia particulelor accelerate poate ajunge la 2—3 MeV. Actualmente există multe variante ale acestui tip de accelerator, în funcțiune în multe țări între care și România, care a suferit în timp o perfecționare tehnică și o serie de adaptări (componente) specifice scopului pentru care aceștia sînt utilizați, avînd performanțe înalte, furnizînd particule cu energii pînă la sute de MeV.

C. *Betatronul* este un accelerator ciclic de electroni, cu acțiune inductivă și cu orbită fixă. În principiu, betatronul poate fi privit ca fiind un transformator a cărui bobină secundară servește fluxul de electroni. Bobina secundară are un miez circular pe care este înfășurat un conductor electric. Acesta este așezat într-o cavitate vidată, în care se injectează electroni, în prealabil accelerați printr-un sistem simplu pînă la cîteva zeci de kilovolți. Cînd bobina primară este alimentată cu curent alternativ, electronii vor urma în jurul bobinei o traiectorie în spirală. Perpendicular pe planul traiectoriei se produce un cîmp magnetic a cărui intensitate crește treptat cu creșterea vitezei electronilor. Cîmpul magnetic are menirea să mențină electronii pe orbită și în același timp să le imprime o accelerare. La un anumit punct al traiectoriei (orbitei) electronilor, aceștia sînt deviați de la traiectoria circulară și extrași pentru a fi îndreptați spre ținta pe care aceștia trebuie să o iradieze (bombardeze), fie direct, fie prin radiații X de frînare, care se pot produce atunci cînd asemenea electroni accelerați sînt frînați (absorbiți) într-o placă metalică de wolfram sau tantal etc. Astfel se pot obține fascicule de electroni de energii pînă la cel mult 400 MeV, care de fapt este limita teoretică ce poate fi atinsă. Într-un betatron cu energia de 100 MeV, electronul parcurge orbita circulară de circa 250 000 ori, cîștigînd energie la fiecare ciclu (cîte 400 eV).
Betatronul este o instalație (accelerator) relativ compactă și mai ieftină decît alte tipuri de acceleratori. Pentru un betatron cu energia de 2,3 MeV este suficient un miez al magnetului cu o greutate de circa 135 kg, iar pentru unul de 20 MeV acest miez are o greutate de 3500 kg.
Betatronul este frecvent utilizat în industrie ca sursă de radiații X pentru gammagrafia pieselor grele, în medicină pentru iradieri terapeutice, sau în diferite laboratoare de cercetare pentru iradieri și studii cu radiații ionizante.
În România există fabricate și puse în funcțiune diferite tipuri de betatroane (Institutul de Fizică și Inginerie Nucleară) și de asemenea puse în exploatare curentă în diferite ramuri ale economiei naționale.

ACCELERATORI DE VULCANIZARE v. **VULCANIZARE.**

ACCEPTORI DE RADICALI LIBERI. Radicalii liberi produși prin radioliză sînt atomi sau molecule care posedă în structura lor unul sau mai mulți electroni nemperecheați ce au un potențial ridicat de formare de legături chimice. Radicalii liberi sînt specii foarte reactive. Ei se formează atunci cînd o legătură covalentă se desface de așa manieră, încît la fiecare fragment rămîne cîte unul din electronii legăturii respective. Sub acțiunea radiolitică a radiațiilor ionizante, radicalii liberi se produc prin disocierea moleculelor excitate și prin reacții ion-moleculă, în procese de oxidoreducere. Astfel, prin radioliza apei și a soluțiilor apoase a unor compuși organici și anorganici, se produc speciile :

$$H_2O \rightsquigarrow \dot{O}H,\ H\dot{O}_2,\ \dot{H},\ H_2O_2,\ H_3O^+,\ \bar{e}_q$$

$$\left.\begin{array}{l} NH_3^+ \rightsquigarrow \dot{N}H_2 + H \\ NH_4^+ \rightsquigarrow NH_3 + \dot{H} \\ RX \rightsquigarrow \dot{R} + X^- \end{array}\right\} \text{Disociație}$$

R = radical organic

X = atom de halogen

$$\left.\begin{array}{l} RH_n^+ + S \rightsquigarrow \dot{R}H + SH \\ RH^+ + H \rightsquigarrow \dot{R} + H_2 \end{array}\right\} \text{Reacție ion-moleculă}$$

$$M^{z+} + RO_2H \rightsquigarrow M^{(z+1)+} + \dot{R}O + OH^- \quad \text{Reacție redox}$$

și multe alte specii obținute prin reacții radiolitice.
Substanțele chimice care capturează, în mod selectiv, radicalii liberi, se numesc **a. de r. l.** Unele substanțe în stare moleculară, ca iodul, bromul, oxidul de azot sau unii compuși organici ai sulfului etc. sînt captatori specifici pentru radicalii organici. Oxigenul molecular, datorită stării sale fundamentale de triplet, este de asemenea un acceptor eficient de radicali liberi.
Iodul molecular reacționează cu radicalii organici formînd compuși iodurați :

$$\dot{R} + I_2 \rightarrow RI + \dot{I}$$

iar oxigenul în reacțiile cu radicalii liberi participă printr-unul din electronii săi neimperecheați formînd un nou radical peroxidic, care la rîndul său reacționează cu moleculele, producînd o autoxidare.

Pentru radicalii liberi ai hidrogenului, $\dot{H}$, un acceptor de radicali liberi este iodul molecular care reacționează foarte rapid cu $\dot{H}$ dînd acidul iodhidric HI.
Radicalii liberi rezultați prin radioliza alcanilor (radicali de alchil și atomi de hidrogen) pot fi ușor capturați de acceptorii de radicali : iodul, oxigenul, mercaptanii (tiolii) și monomerii acrilici etc.
A. de r. l. au o dublă importanță în chimie : *a*) servesc ca mijloc direct pentru identificarea radicalilor liberi formați într-un sistem radiolitic oarecare și pentru determinarea mecanismului și a randamentului de reacție (radioliză); *b*) servesc ca agenți radioprotectori într-o serie largă de procese radiolitice atît *in vitro* cît și *in vivo*. Mecanismele de reacție radical-acceptor sînt variate și depind de natura și structura radicalului liber pe de o parte și de structura chimică (natura grupelor funcționale) a acceptorului pe de altă parte.

O mare importanță pentru protecția contra efectelor *in vivo* ale radiațiilor nucleare o au acceptorii de radicali liberi din următoarele clase de substanțe :

1. Aminoacizii cu atomi de sulf în structura chimică : cistamină, cisteamină, cistină, cisteină, metionină, selenometionină, 2-aminotiazolină, S-γ-aminopropilizotiouroniu etc.

2. Vitaminele : acidul ascorbic, acidul nicotinic, cianocobalamina (B_{12}), tiamina (B_1), piridoxina (B_6) etc.

3. Bazele purinice și pirimidinice.

4. Antibioticele : oxitetraciclina, clortetraciclina, cloramfenicolul.

5. Gamma-globulinele.

ACCIDENT NUCLEAR, incident (eveniment) de lucru cu materiale radioactive care, prin extinderea și profunzimea lui, depășește zona locală în care acesta a apărut, afectînd mai multe persoane și bunuri materiale aflate în vecinătatea locului de apariție și mai ales populația din împrejurimi. Cauzele ce pot provoca frecvent accidente nucleare sînt:

1. Explozii și incendii în incinte (încăperi) unde se află depozitate sau în lucru (fabricație) cantități apreciabile de substanțe radioactive, în urma cărora acestea pot fi împrăștiate fizic sau sub formă de fum, aerosoli, ceață etc., pe suprafețe locuite de populație.

2. Inundații ale depozitelor și încăperilor unde se află depuse substanțe radioactive care, urmare a acestora, au fost solubilizate în apă și transportate de curenți la distanțe, provocînd contaminări radioactive ale mediului ambiant și/sau a mai multor persoane fizice.

3. Accidente rutiere, de cale ferată, aeriene și navale (maritime / fluviale) ale mijloacelor de transport pe aceste căi, ce conțin containere cu substanțe radioactive sau combustibil nuclear iradiat (ars) de mare activitate și, ca urmare, se produce contaminarea solului, aerului sau apei pe suprafețe locuite de populație.

4. Avarii la reactorii nucleari din instalațiile nucleare din institutele de cercetări științifice, din centralele nucleare, de pe navele maritime, de pe sateliții artificiali etc., în urma cărora cantități apreciabile de substanțe radioactive sînt răspîndite în afara incintei sau zonei locale, contaminînd radioactiv mediul ambiant și persoane fizice.

5. Exploziile dispozitivelor și armelor nucleare.

Dintre cauzele menționate care au un potențial ridicat de accidente nucleare sînt avariile la reactorii nucleari și exploziile nucleare. În acest scop, se dă ca exemplu comportarea radiochimică a produșilor de fisiune (PF) în cazul unui accident nuclear provocat fie de avariile la reactorii nucleari, fie de exploziile nucleare.

Cauza principală care poate provoca un **a. n.** la un reactor este avarierea gravă a unuia sau a mai multor elemente de combustibil nuclear ale acestuia. Avarierea poate fi cauzată fie de o topire parțială sau totală a tecii elementului combustibil, sau prin deformare mecanică și rupere produsă de o explozie (a unor probe introduse la iradiere sau de altă natură) și care permite eliberarea produșilor de fisiune. În asemenea situații, în reactorii eterogeni pot avea loc reacții violente, externe, între uraniul metalic, oxidul de uraniu, uraniul cuprins în materiale ceramice sau vitroceramice, din care sînt confecționate elementele de combustibil nuclear, și între agenții de răcire din circuitul primar dintre care cele mai periculoase sînt reacțiile metal-apă:

$$U(PF) + 2H_2O \rightarrow UO_2 + 2H_2 + PF \qquad (1)$$

$$Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2 \qquad (2)$$

Aceste reacții, precum și altele, pe lîngă faptul că produc o cantitate mare de abur foarte fierbinte și care antrenează și transportă produșii de fisiune sub formă de aerosoli, particule fine sau gaze, provoacă și o degajare bruscă de căldură, ce ridică și mai mult temperatura sistemului. Aceasta poate avansa topirea elementelor combustibile, mai ales că între U, UO_2, Zr și Fe pot avea loc reacții cu formare de amestecuri eutectice care au puncte mai coborîte de topire decît oricare dintre metalele respective.

Hidrogenul rezultat din reacțiile de mai sus este un pericol permanent de explozii, la contactul cu oxigenul din aer:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + Q \text{ cal} \qquad (3)$$

unde Q într-un accident la un reactor de tip BR 3 atinge valoarea de $23 \cdot 10^6$ cal. De asemenea, hidrogenul degajat în spațiul imediat vecin cu suprafața elementelor combustibile creează o atmosferă reducătoare ce influențează direct forma chimică a produșilor de fisiune.

În urma acestor reacții principale și a multor altora, considerate secundare, pe care nu le descriem aici (PF-apă, produși de radioliză a apei ce conține PF solubilizați etc.) se formează un „nor radioactiv" în încăperea reactorului nuclear, care poate fi refulat în exteriorul clădirii datorită presiunii mari ce se formează.

Compoziția radiochimică a acestui nor radioactiv, în general, este formată din: gazele de fisiune Kr și Xe, particule fine și aerosoli ce conțin ^{131}I, ^{133}I, ^{135}I, ^{84}Br, produși de fisiune volatili ca $^{103,108}RuO_4$, ^{137}Cs, $^{99}MoO_3$ etc. și particule de $^{89,90}Sr$, ^{140}Ba și oxizi ai pămînturilor rare. Se consideră că cca 50% din produșii de fisiune ai iodului și bromului, ~100% ai gazelor nobile, peste 70% din produșii volatili și ~1% ai stronțiului, bariului și plutoniului sînt eliberați din elementele de combustibil și luați de norul radioactiv.

De asemenea, prin dezintegrarea radioactivă a gazelor nobile de fisiune din norul radioactiv rezultă o serie de radionuclizi ca ^{89}Sr, ^{90}Sr, ^{137}Cs și ^{138}Cs, care, în acest caz, în mediu de vapori formează o ceață și se comportă ca produși gazoși.

Pentru calculul dozei de iradiere produse de acest nor radioactiv, atît în incinta reactorului cît și în afara ei, este necesară cunoașterea mecanismului de transport al produșilor de fisiune antrenați de acesta, precum și transportul de masă al acestor produși. Ecuația ce exprimă dependența concentrației radioactive a unui produs de fisiune oarecare i din norul radioactiv depinde de o serie de factori ca: viteza vîntului $\vec{u}$, distanța de la punctul accidentului d, y, z, și timpul scurs:

$$C_i(d, y, z, t) = \frac{2Q_i(t)}{\pi D_y D_z \vec{u}, d^{2-n}} \exp\left[\frac{-\left(\frac{y^2}{D_y^2} + \frac{z^2}{D_z^2}\right)}{d^{2-n}}\right] \qquad (4)$$

în care:

$C_i(d, y, z, t)$ este concentrația radioactivă (Ci/m^3) a produsului de fisiune la distanțele d (metri) pe direcția vîntului, y (metri) pe direcția contra vîntului, z (metri) deasupra solului;

$Q_i(t)$ este activitatea produsului de fisiune i (Ci/s) în unitatea de timp, care ține seamă de următorii factori: 1) activitatea la începutul accidentului, 2) factorul de dezintegrare radioactivă, $e^{-\lambda_i t}$, 3) debitul de eliberare a produsului i din incinta respectivă, 4) factorul de acumulare a produsului i de fisiune, cînd acesta se formează prin dezintegrarea altor nuclizi de fisiune;

D_y — coeficientul de difuzie orizontală ($m^{n/2}$);
D_z — coeficientul de difuzie verticală ($m^{n/2}$);
n — parametru de stabilitate;
$\vec{u}$ — viteza medie a vîntului (m/s).

Valorile coeficienților de mai sus au fost determinate experimental, acestea sînt considerate ca fiind: $D_y = 0{,}4$ $m^{n/2}$;

$$D_z = 0{,}6 \text{ } m^{n/2}; \; n = 0{,}5 \text{ și } \vec{u} = 1 \text{ m/s}.$$

În această ecuație nu a fost introdus nici un factor care să țină seamă de variațiile lui C_i (d, y, z, t) cauzate de precipitațiile atmosferice, deoarece unii radionuclizi vor fi afectați mai mult iar alții mai puțin, iar factorul 2 reprezintă fenomenul de reflecție a solului (pavajului). S-a determinat că viteza de sedimentare a halogenilor de fisiune este mai mare decît a particulelor radioactive ale altor radionuclizi de fisiune, respectiv $9 \cdot 10^{-3}$ m/s față de $1 - 6 \cdot 10^{-4}$ m/s la o viteză a vîntului de 1 m/s. Acest fapt denotă că halogenurile

ACCIDENT NUCLEAR, incident (eveniment) de lucru cu materiale radioactive care, prin extinderea și profunzimea lui, depășește zona locală în care acesta a apărut, afectînd mai multe persoane și bunuri materiale aflate în vecinătatea locului de apariție și mai ales populația din împrejurimi. Cauzele ce pot provoca frecvent accidente nucleare sînt:

1. Explozii și incendii în incinte (încăperi) unde se află depozitate sau în lucru (fabricație) cantități apreciabile de substanțe radioactive, în urma cărora acestea pot fi împrăștiate fizic sau sub formă de fum, aerosoli, ceață etc., pe suprafețe locuite de populație.
2. Inundații ale depozitelor și încăperilor unde se află depuse substanțe radioactive care, urmare a acestora, au fost solubilizate în apă și transportate de curenți la distanțe, provocînd contaminări radioactive ale mediului ambiant și/sau a mai multor persoane fizice.
3. Accidente rutiere, de cale ferată, aeriene și navale (maritime / fluviale) ale mijloacelor de transport pe aceste căi, ce conțin containere cu substanțe radioactive sau combustibil nuclear iradiat (ars) de mare activitate și, ca urmare, se produce contaminarea solului, aerului sau apei pe suprafețe locuite de populație.
4. Avarii la reactorii nucleari din instalațiile nucleare din institutele de cercetări științifice, din centralele nucleare, de pe navele maritime, de pe sateliții artificiali etc., în urma cărora cantități apreciabile de substanțe radioactive sînt răspîndite în afara incintei sau zonei locale, contaminînd radioactiv mediul ambiant și persoane fizice.
5. Exploziile dispozitivelor și armelor nucleare.

Dintre cauzele menționate care au un potențial ridicat de accidente nucleare sînt avariile la reactorii nucleari și exploziile nucleare. În acest scop, se dă ca exemplu comportarea radiochimică a produșilor de fisiune (PF) în cazul unui accident nuclear provocat fie de avariile la reactorii nucleari, fie de exploziile nucleare.

Cauza principală care poate provoca un a. n. la un reactor este avarierea gravă a unuia sau a mai multor elemente de combustibil nuclear ale acestuia. Avarierea poate fi cauzată fie de o topire parțială sau totală a tecii elementului combustibil, sau prin deformare mecanică și rupere produsă de o explozie (a unor probe introduse la iradiere sau de altă natură) și care permite eliberarea produșilor de fisiune. În asemenea situații, în reactorii eterogeni pot avea loc reacții violente, externe, între uraniul metalic, oxidul de uraniu, uraniul cuprins în materiale ceramice sau vitroceramice, din care sînt confecționate elementele de combustibil nuclear, și între agenții de răcire din circuitul primar dintre care cele mai periculoase sînt reacțiile metal-apă:

$$U(PF) + 2H_2O \rightarrow UO_2 + 2H_2 + PF \quad (1)$$

$$Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2 \quad (2)$$

Aceste reacții, precum și altele, pe lîngă faptul că produc o cantitate mare de abur foarte fierbinte și care antrenează și transportă produșii de fisiune sub formă de aerosoli, particule fine sau gaze, provoacă și o degajare bruscă de căldură, ce ridică și mai mult temperatura sistemului. Aceasta poate avansa topirea elementelor combustibile, mai ales că între U, UO_2, Zr și Fe pot avea loc reacții cu formare de amestecuri eutectice care au puncte mai coborîte de topire decît oricare dintre metalele respective.

Hidrogenul rezultat din reacțiile de mai sus este un pericol permanent de explozii, la contactul cu oxigenul din aer:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + Q \text{ cal} \quad (3)$$

unde Q într-un accident la un reactor de tip BIT 3 atinge valoarea de $23 \cdot 10^6$ cal. De asemenea, hidrogenul degajat în spațiul imediat vecin cu suprafața elementelor combustibile creează o atmosferă reducătoare ce influențează direct forma chimică a produșilor de fisiune.

În urma acestor reacții principale și a multor altora, considerate secundare, pe care nu le descriem aici (PF-apă, produșii de radioliză a apei ce conține PF solubilizați etc.) se formează un „nor radioactiv" în încăperea reactorului nuclear, care poate fi refulat în exteriorul clădirii datorită presiunii mari ce se formează.

Compoziția radiochimică a acestui nor radioactiv, în general, este formată din: gazele de fisiune Kr și Xe, particule fine și aerosoli ce conțin ^{131}I, ^{133}I, ^{135}I, ^{84}Br, produși de fisiune volatili ca $^{103,105}RuO_4$, ^{137}Cs, $^{99}MoO_3$ etc. și particule de $^{89,90}Sr$, ^{140}Ba și oxizi ai pămînturilor rare. Se consideră că cca 50% din produșii de fisiune ai iodului și bromului, ~100% ai gazelor nobile, peste 70% din produșii volatili și ~1% ai stronțiului, bariului și plutoniului sînt eliberați din elementele de combustibil și luați de norul radioactiv.

De asemenea, prin dezintegrarea radioactivă a gazelor nobile de fisiune din norul radioactiv rezultă o serie de radionuclizi ca ^{89}Sr, ^{90}Sr, ^{137}Cs și ^{138}Cs, care, în acest caz, în mediu de vapori formează o ceață și se comportă ca produși gazoși.

Pentru calculul dozei de iradiere produse de acest nor radioactiv, atît în incinta reactorului cît și în afara ei, este necesară cunoașterea mecanismului de transport al produșilor de fisiune antrenați de acesta, precum și transportul de masă al acestor produși. Ecuația ce exprimă dependența concentrației radioactive a unui produs de fisiune oarecare i din norul radioactiv depinde de o serie de factori ca: viteza vîntului $\vec{u}$, distanța de la punctul accidentului d, y, z, și timpul scurs:

$$C_i(d, y, z, t) = \frac{2Q_i(t)}{\pi D_y D_z \bar{u}, d^{2-n}} \exp\left[\frac{-\left(\frac{y^2}{D_y^2} + \frac{z^2}{D_z^2}\right)}{d^{2-n}}\right] \quad (4)$$

în care:

$C_i(d, y, z, t)$ este concentrația radioactivă (Ci/m^3) a produsului de fisiune la distanțele d (metri) pe direcția vîntului, y (metri) pe direcția contra vîntului, z (metri) deasupra solului;

$Q_i(t)$ este activitatea produsului de fisiune i (Ci/s) în unitatea de timp, care ține seamă de următorii factori: 1) activitatea la începutul accidentului, 2) factorul de dezintegrare radioactivă, $e^{-\lambda_i t}$, 3) debitul de eliberare a produsului i din incinta respectivă, 4) factorul de acumulare a produsului i de fisiune, cînd acesta se formează prin dezintegrarea altor nuclizi de fisiune;

D_y — coeficientul de difuzie orizontală ($m^{n/2}$);
D_z — coeficientul de difuzie verticală ($m^{n/2}$);
n — parametru de stabilitate;
$\bar{u}$ — viteza medie a vîntului (m/s).

Valorile coeficienților de mai sus au fost determinate experimental, aceștea sînt considerate ca fiind: $D_y = 0{,}4$ $m^{n/2}$;

$$D_z = 0{,}6 \text{ } m^{n/2}; \; n = 0{,}5 \text{ și } \bar{u} = 1 \text{ m/s}.$$

În această ecuație nu a fost introdus nici un factor care să țină seamă de variațiile lui C_i (d, y, z, t) cauzate de precipitațiile atmosferice, deoarece unii radionuclizi vor fi afectați mai mult iar alții mai puțin, iar factorul 2 reprezintă fenomenul de reflecție a solului (pavajului). S-a determinat că viteza de sedimentare a halogenilor de fisiune este mai mare decît a particulelor radioactive ale altor radionuclizi de fisiune, respectiv $9 \cdot 10^{-3}$ m/s față de $1 - 6 \cdot 10^{-4}$ m/s la o viteză a vîntului de 1 m/s. Acest fapt denotă că halogenurile

se condensează mai rapid decît particulele radioactive ale altor radionuclizi.
Activitatea totală de saturaţie A a produşilor de fisiune, funcţie de puterea nominală a reactorului, se poate determina aproximativ cu ajutorul relaţiei :

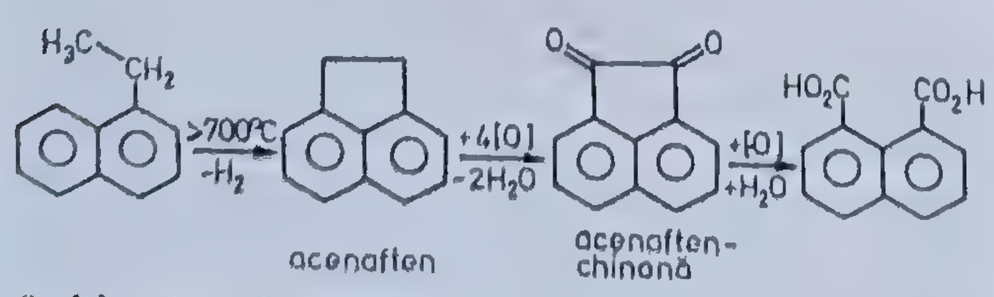
$$A = \frac{3{,}25 \cdot 10^{10} \cdot P \cdot 2.3}{3{,}7 \cdot 10^{10}} \text{ (Ci)} \qquad (5)$$

în care factorul $3{,}25 \cdot 10^{10}$ reprezintă numărul actelor de fisiune corespunzătoare energiei degajate de 1 watt/s, $3{,}7 \cdot 10^{10}$ reprezintă numărul de dezintegrări pentru 1 Ci, p — puterea reactorului, în watt ; 2 — coeficient ce notează randamentul de formare a fragmentelor de fisiune pentru 1 atom de ^{235}U ; 3 — coeficient ce ţine seamă de media numărului membrilor radioactivi ai unui lanţ izobar de fisiune. Activitatea unui radionuclid din produşii de fisiune dintr-un lanţ izobar se determină mai precis cu ajutorul relaţiei computerizate

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_k Y_i^k S^k + P_{i-1} N_{i-1} - (\lambda_i + A_i^\alpha) N_i \qquad (6)$$

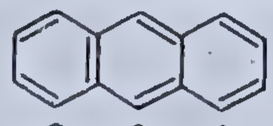
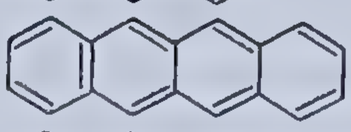
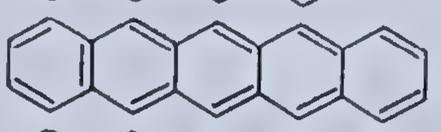
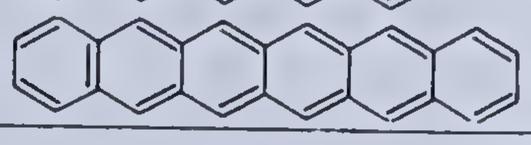
în care N_{i-1} este concentraţia nuclidului i în produşii de fisiune (atomi/barn · cm), Y_i^k — randamentul de formare a nuclidului i de fisiune în elementul k de combustibil nuclear, S^k — constanta de proporţionalitate a fisiunii materialului nuclear k, funcţie de puterea reactorului nuclear la care a funcţionat ; λ_i — constanta radioactivă a nuclidului i ; P_{i-ni} este factorul de cuplare în lanţul produşilor de fisiune izobari care conduc la formarea radionuclidului N_i ; $A_i^\alpha = \sum g_i^j \sigma_i \Phi^i$ în care g_i^j este factorul de autoecranare a nuclidului i în grupa j de energii ale neutronilor ; σ_i — secţiunea eficace de absorbţie pentru grupa j de energii ale neutronilor şi Φ^i este fluxul de neutroni din grupa j.

ACENAFTEN, $C_{12}H_{10}$, hidrocarbură aromatică polinucleară condensată, masă mol. 154,20 ; substanţă cristalizată acicular, incoloră, p.t. 95,4°C, p.f. 277,5°C, n_D^{98} 1,6048 ; insolubilă în apă, solubilă în alcool, cloroform, benzen, eter de petrol.
Se obţine din prelucrarea gudroanelor cărbunilor de pămînt sau, sintetic, prin trecerea vaporilor de α-etilnaftalină prin tuburi de porţelan încălzite la roşu.
Prin oxidare se oxidează numai inelul saturat, dînd acenaften-chinona şi, ulterior, acidul *peri*-naftalin-dicarboxilic (acid naftalic) :

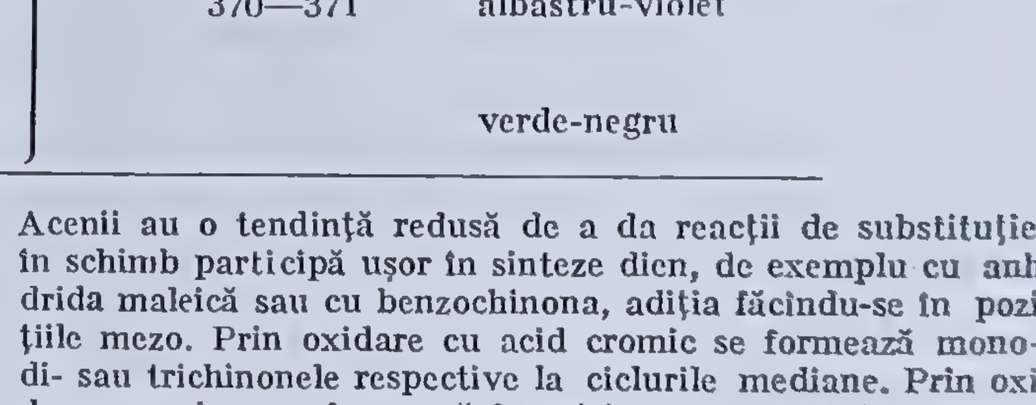


Se foloseşte ca intermediar în sinteze organice.
V. şi *Naftalină*.

ACENI, hidrocarburi aromatice polinucleare, cu nuclee condensate liniar. Primul termen al seriei este antracenul ; se mai cunosc tetracenul (naftacen), pentacenul şi hexacenul. Heptacenul este nestabil datorită reactivităţii sale foarte mari, reactivitatea acenilor crescînd cu numărul de nuclee aromatice condensate. S-au putut prepara însă 3 dihidroheptaceni stabili. Tetracenul se găseşte în gudroane împreună cu crisenul, iar pentacenul şi hexacenul sînt compuşi sintetici. O proprietate remarcabilă a acestor hidrocarburi este culoarea lor.
Aromaticitatea a. se reduce odată cu creşterea numărului de nuclee condensate, accentuîndu-se caracterul de compus nesaturat.
Din reprezentările structurilor limită ale a. rezultă că electronii sînt uniform distribuiţi în moleculă, densitatea maximă de electroni fiind la capetele sistemului policiclic, iar nucleele mediane devenind mai sărace în electroni. Energia de conjugare a a. scade pe măsura creşterii numărului de nuclee condensate, ceea ce explică proprietăţile lor chimice.

Arena	Formula	P.t., °C	Culoare
Antracen		216	incolor
Tetracen		343	galben-portocaliu
Pentacen		370—371	albastru-violet
Hexacen			verde-negru

Acenii au o tendinţă redusă de a da reacţii de substituţie ; în schimb participă uşor în sinteze dien, de exemplu cu anhidrida maleică sau cu benzochinona, adiţia făcîndu-se în poziţiile mezo. Prin oxidare cu acid cromic se formează mono-, di- sau trichinonele respective la ciclurile mediane. Prin oxidare cu oxigen se formează fotoxizi ; pentacenul şi hexacenul reacţionează cu oxigenul din aer, chiar în absenţa luminii sau în lumină difuză. Fotoxizii formaţi nu sînt stabili termic şi se descompun violent la încălzire. Dihidroacenii se formează uşor ; stabilitatea lor se accentuează odată cu creşterea numărului de nuclee condensate.
Un derivat interesant al tetracenului este rubrenul, 5,6,11,12-tetrafeniltetracen, o substanţă colorată în roşu, care reacţionează reversibil şi uşor cu oxigenul din aer formînd un fotoxid incolor ; fotoxidul se descompune prin încălzire la 120°, regenerînd hidrocarbura.
În timp ce hidroxiderivaţii acenilor cu unul sau două nuclee benzenice (adică benzen şi naftalină) există ca atare (fenol, naftol), la antracen există două forme tautomere (9-antrol şi 9-antronă) iar începînd de la tetracen hidroxiderivaţii sînt nestabili şi se transformă în cetoderivaţii tautomeri.



se condensează mai rapid decît particulele radioactive ale altor radionuclizi.
Activitatea totală de saturație A a produșilor de fisiune, funcție de puterea nominală a reactorului, se poate determina aproximativ cu ajutorul relației :

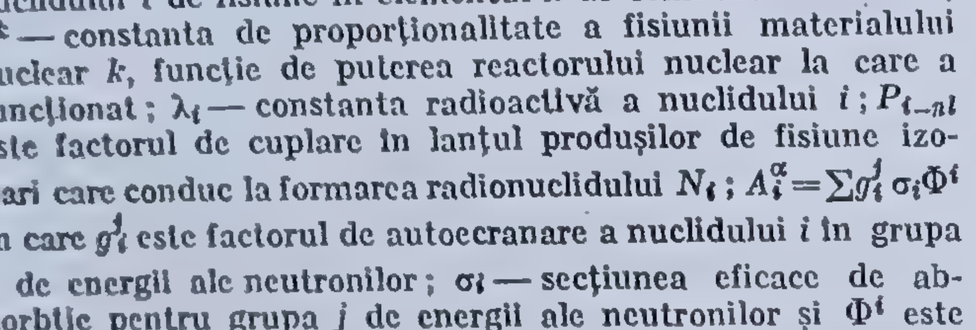
$$A = \frac{3{,}25 \cdot 10^{10} \cdot P \cdot 2.3}{3{,}7 \cdot 10^{10}} \text{ (Ci)} \qquad (5)$$

în care factorul $3{,}25 \cdot 10^{10}$ reprezintă numărul actelor de fisiune corespunzătoare energiei degajate de 1 watt/s, $3{,}7 \cdot 10^{10}$ reprezintă numărul de dezintegrări pentru 1 Ci, p — puterea reactorului, în watt ; 2 — coeficient ce notează randamentul de formare a fragmentelor de fisiune pentru 1 atom de ^{235}U ; 3 — coeficient ce ține seamă de media numărului membrilor radioactivi ai unui lanț izobar de fisiune. Activitatea unui radionuclid din produșii de fisiune dintr-un lanț izobar se determină mai precis cu ajutorul relației computerizate

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_k Y_i^k S^k + P_{i-1} N_{i-1} - (\lambda_i + A_i^\alpha) N_i \qquad (6)$$

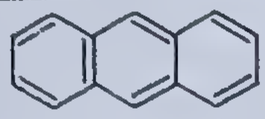
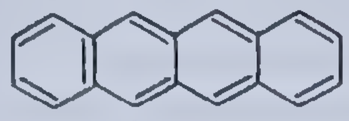
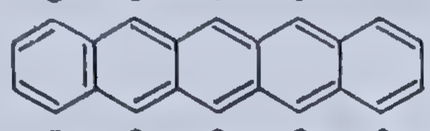
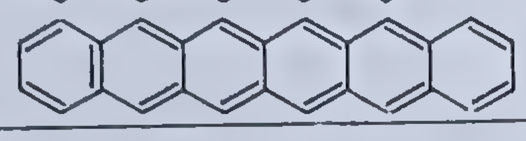
în care N_{i-1} este concentrația nuclidului i în produșii de fisiune (atomi/barn · cm), Y_i^k — randamentul de formare a nuclidului i de fisiune în elementul k de combustibil nuclear, S^k — constanta de proporționalitate a fisiunii materialului nuclear k, funcție de puterea reactorului nuclear la care a funcționat ; λ_i — constanta radioactivă a nuclidului i ; P_{i-1} este factorul de cuplare în lanțul produșilor de fisiune izobari care conduc la formarea radionuclidului N_i ; $A_i^\alpha = \sum g_i^j \sigma_i \Phi^i$ în care g_i^j este factorul de autoecranare a nuclidului i în grupa j de energii ale neutronilor ; σ_i — secțiunea eficace de absorbție pentru grupa j de energii ale neutronilor și Φ^i este fluxul de neutroni din grupa j.

ACENAFTEN, $C_{12}H_{10}$, hidrocarbură aromatică polinucleară condensată, masă mol. 154,20 ; substanță cristalizată acicular, incoloră, p.t. 95,4°C, p.f. 277,5°C, n_D^{98} 1,6048 ; insolubilă în apă, solubilă în alcool, cloroform, benzen, eter de petrol.
Se obține din prelucrarea gudroanelor cărbunilor de pămînt sau, sintetic, prin trecerea vaporilor de α-etilnaftalină prin tuburi de porțelan încălzite la roșu.
Prin oxidare se oxidează numai inelul saturat, dînd acenaften-chinona și, ulterior, acidul *peri*-naftalin-dicarboxilic (acid naftalic) :

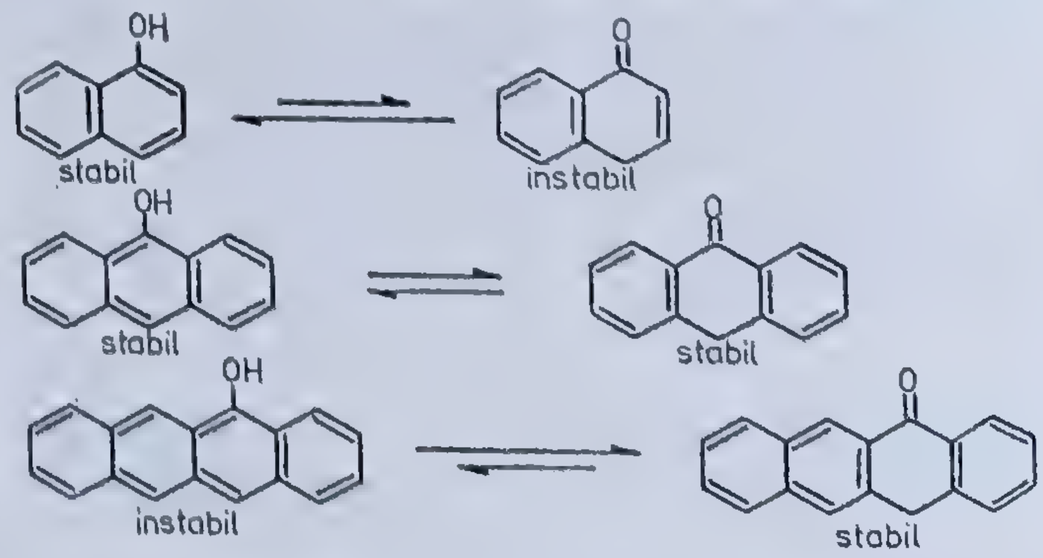


Se folosește ca intermediar în sinteze organice.
V. și *Naftalină*.

ACENI, hidrocarburi aromatice polinucleare, cu nuclee condensate liniar. Primul termen al seriei este antracenul ; se mai cunosc tetracenul (naftacen), pentacenul și hexacenul. Heptacenul este nestabil datorită reactivității sale foarte mari, reactivitatea acenilor crescînd cu numărul de nuclee aromatice condensate. S-au putut prepara însă 3 dihidroheptaceni stabili. Tetracenul se găsește în gudroane împreună cu crisenul, iar pentacenul și hexacenul sînt compuși sintetici. O proprietate remarcabilă a acestor hidrocarburi este culoarea lor.
Aromaticitatea a. se reduce odată cu creșterea numărului de nuclee condensate, accentuîndu-se caracterul de compus nesaturat.
Din reprezentările structurilor limită ale a. rezultă că electronii sînt uniform distribuiți în moleculă, densitatea maximă de electroni fiind la capetele sistemului policiclic, iar nucleele mediane devenind mai sărace în electroni. Energia de conjugare a a. scade pe măsura creșterii numărului de nuclee condensate, ceea ce explică proprietățile lor chimice.

Arena	Formula	P.t., °C	Culoare
Antracen		216	incolor
Tetracen		343	galben-portocaliu
Pentacen		370—371	albastru-violet
Hexacen			verde-negru

Acenii au o tendință redusă de a da reacții de substituție ; în schimb participă ușor în sinteze dien, de exemplu cu anhidrida maleică sau cu benzochinona, adiția făcîndu-se în pozițiile mezo. Prin oxidare cu acid cromic se formează mono-, di- sau trichinonele respective la ciclurile mediane. Prin oxidare cu oxigen se formează fotoxizi ; pentacenul și hexacenul reacționează cu oxigenul din aer, chiar în absența luminii sau în lumină difuză. Fotoxizii formați nu sînt stabili termic și se descompun violent la încălzire. Dihidroacenii se formează ușor ; stabilitatea lor se accentuează odată cu creșterea numărului de nuclee condensate.
Un derivat interesant al tetracenului este rubrenul, 5,6,11,12-tetrafeniltetracen, o substanță colorată în roșu, care reacționează reversibil și ușor cu oxigenul din aer formînd un fotoxid incolor ; fotoxidul se descompune prin încălzire la 120°, regenerînd hidrocarbura.
În timp ce hidroxiderivații acenilor cu unul sau două nuclee benzenice (adică benzen și naftalină) există ca atare (fenol, naftol), la antracen există două forme tautomere (9-antrol și 9-antronă) iar începînd de la tetracen hidroxiderivații sînt nestabili și se transformă în cetoderivații tautomeri.



La pentacen există doar tautomerul cetonic, hidroxiderivatul este nestabil.
Nucleul tetracenic, parțial hidrogenat, se regăsește într-o serie de antibiotice naturale, cum sînt aureomicina, teramicina și tetraciclina.
V. și *Antracen, Aromaticitate.*

ACENTRIC, FACTOR ~, parametru folosit în ecuațiile de stare. Pitzer și colaboratorii (1961) adaugă temperaturii reduse, T_r, și presiunii reduse, P_r, un alt parametru al sistemului, factorul acentric, definit ca:

$$\omega = -\log_{10} [P_r^{sat}]_{T_r = 0,7} - 1 \qquad (1)$$

unde: „sat" semnifică valoare de saturație, iar P_r și T_r reprezintă raportul dintre presiunea (temperatura) absolută actuală a sistemului și valorile critice. Corelația propusă de Pitzer pentru coeficienții viriali secunzi este:

$$\frac{P_c B}{R T_c} = B^\circ + \omega B^1 \qquad (2)$$

în care: P_c — presiunea critică; T_c — temperatura critică; R — constanta gazelor; B — al II-lea coeficient virial, independent de presiune;

$$B^\circ = 0,1445 - \frac{0,33}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^8} \qquad (3)$$

$$B^1 = 0,073 + \frac{0,46}{T_r} - \frac{0,5}{T_r^2} - \frac{0,097}{T_r^3} - \frac{0,0073}{T_r^3} \qquad (4)$$

Corelația lui Pitzer a fost extinsă pentru amestecuri, de Prausnitz:

$$\frac{P_{cij} B_{ij}}{R T_{cij}} = B^\circ + \omega_{ij} B^1 \qquad (5)$$

i și *j* reprezentînd două specii chimice diferite, iar ω_{ij}, factorul acentric pentru amestecul lor, este: $\omega_{ij} = (\omega_i + \omega_j)/2$; ω_i, ω_j fiind factorii acentrici pentru substanțele *i*, *j* pure. Pentru o tratare detaliată, v. *Ecuații de stare.*

Bibl.: Gothard, F., *Echilibre lichid-vapori*, vol. I, Ed. Academiei R. S. România, București, 1975.

ACETALDEHIDĂ (etanal, aldehidă acetică), CH_3CHO, masa mol. 44, lichid incolor, cu miros pătrunzător, sufocant, însă plăcut în soluții foarte diluate, p.t. −123,5°C, p.f. 20,8°C, d_4^{20} 0,7835, n_D^{20} 1,3310. A fost preparată pentru prima dată de Scheele în 1774, prin dehidrogenarea alcoolului etilic, și caracterizată de Fourcroy și Vauquelin în 1800. Constituția a fost stabilită de Liebig în 1835, care a dat și denumirea de aldehidă de la *al*(cool) + *dehid*(rogenat). Preparată în 1881 de Kucerov prin adiția apei la acetilenă în prezență de săruri de mercur, metodă aplicată și în prezent la scară industrială. Procedeul modern de fabricare a **a.**, aplicat în majoritatea țărilor, utilizează ca materie primă etenă și aer, într-o reacție catalizată de clorură de paladiu apoasă și săruri cuprice. Reacția globală este:

$$CH_2{=}CH_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_3CHO$$

În esență are loc o succesiune de procese de oxidoreducere în care reacția principală este:

$$CH_2{=}CH_2 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl$$

Paladiul metalic format este oxidat de sărurile cuprice iar ionul Cu^+ se oxidează cu aer la ionul Cu^{2+}:

$$Pd + 2CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$

$$2CuCl + 1/2O_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

A. este miscibilă cu apă, acid acetic, acetonă, alcooli, benzen, eter etilic, paraldehidă, toluen, xileni. Are numeroase utilizări, fiind un intermediar important în fabricarea unui număr mare de compuși. Prin oxidare cu oxigen în prezență de acetat de magneziu se formează acid acetic. În prezență de acetat de cobalt și de cupru rezultă un amestec de 50—55% acid acetic, 35—40% anhidridă acetică și 10% apă. Prin reacția Tișcenko, în prezență de etoxid sau butoxid de aluminiu, se formează acetat de etil:

$$2CH_3CHO \xrightarrow{Al(OR)_3} CH_3CO_2C_2H_5$$

Prin hidrogenare catalitică în prezență de catalizator de nichel, la 100—150°C, **a.** formează alcoolul etilic. Prin condensare în mediu bazic rezultă aldol, care se reduce la 1,3-butilenglicol:

$$2CH_3CHO \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}CHO \rightarrow CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}CH_2OH$$

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO \xrightarrow{H_2} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH$$

Condensarea în condiții mai energice conduce prin deshidratare la aldehidă crotonică, care prin hidrogenare catalitică la 180°C formează alcool *n*-butilic. **A.** reacționează cu alcoolul polivinilic și formează poli(vinilacetal), utilizat în compoziții pentru lacuri și prafuri de presare.
În prezența unor urme de acid, **a.** formează un trimer ciclic, paraldehida (2,4,6-trimetil-1,3,5-trioxan) — un lichid mult mai puțin volatil (p. f. 124°C) și nereactiv față de agenți oxidanți și bazici. Reacția este reversibilă, paraldehida descompunîndu-se în prezența acizilor. Echilibrul se stabilește la 95% paraldehidă. Acest compus se utilizează la stocarea și transportul **a.** Prin barbotare de acid clorhidric gazos la 0°C printr-o soluție eterică de **a.** se formează un tetramer, metaldehida, solid cristalin care se depolimerizează prin încălzire peste 100°C. **A.** se mai utilizează la argintarea oglinzilor, deoarece depune argintul din azotatul de argint amoniacal și la denaturarea alcoolului etilic (1 p. **a.** la 100 p. alcool).
V. și *Condensare aldolică, Condensare crotonică, Reacția Kucerov, Reacția Tișcenko.*

ACETALI, 1,1-dieteri, $RCH(OR')_2$, rezultați prin reacția unei aldehide cu un alcool în exces în cataliză acidă:

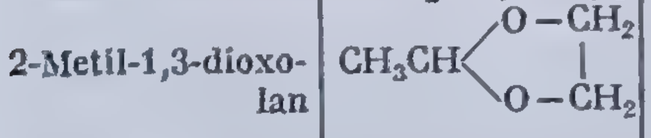
$$RCHO + 2R'OH \xrightarrow{H^+} RCH(OR')_2$$

Prin adiția unei singure molecule de alcool la aldehidă se formează un compus instabil numit semiacetal:

$$RCHO + R'OH \xrightarrow{H^+} HO{-}CHR{-}OR'$$

Termenul acetal se folosește pentru dietilacetalul acetaldehidei, **A.** ciclici formați din aldehide și 1,2-glicoli se numesc dioxolani. Compușii preparați prin reacția cetonelor cu alcoolii se numesc **cetali.** Spre deosebire de hidrații aldehidelor și de semiacetali, **a.** sînt compuși destul de stabili, în special față de agenții bazici, dar se descompun rapid în prezență

de acizi diluaţi, refăcînd aldehida şi alcoolul iniţiali. **A.** sînt lichide distilabile. Termenii inferiori sînt solubili în apă, dar solubilitatea scade repede cu creşterea masei moleculare. **A.** alifatici inferiori au miros caracteristic plăcut. Cantităţi mici se găsesc în mod natural în vinuri şi contribuie la buchetul acestora. Ei provin din aldehidele generate în cursul fermentaţiei sau prin oxidarea alcoolilor în cursul perioadei de îmbătrînire.

Denumire	Formulă	P.t.	P.f.	d_4^{20}
Metilal	$CH_2(OCH_3)_2$	−105	42,3	0,86
Dimetilacetal	$CH_3CH(OCH_3)_2$	−113	64,3	0,85
Etilal	$CH_2(OC_2H_5)_2$	− 66,5	89	0,83
Acetal	$CH_3CH(OC_2H_5)_2$		103,6	0,82
Dimetilcloroacetal	$ClCH_2CH(OCH_3)_2$		128	1,09
2-Metil-1,3-dioxolan			81	0,98

A. acetaldehidei se obţin şi prin adiţia de alcooli la acetilenă în prezenţă de trifluorură de bor şi oxid de mercur:

$$HC \equiv CH + 2ROH \rightarrow CH_3-CH(OR)_2$$

Prin adiţia de alcooli la vinil eteri în prezenţă de trifluorură de bor se pot obţine **a.** micşti:

$$CH_2=CH-OR + R'OH \xrightarrow{BF_3} RO-CH(CH_3)-OR'$$

A. micşti se pot prepara şi printr-o reacţie de transacetalizare în cataliză acidă:

$$RCH(OR')_2 + R''OH \xrightarrow{H^+} R'O-CHR-OR'' + R'OH$$

A. sînt importanţi pentru protejarea grupei aldehidice faţă de acţiunea agenţilor bazici şi oxidanţi. Unii **a.** sînt folosiţi în parfumerie: etilenglicolacetalul fenilacetaldehidei are miros de trandafiri, iar dimetilacetalul hidroxicitronelalului are miros de crin. **A.** se folosesc ca înlocuitori ai aldehidelor la parfumarea săpunurilor, deoarece sînt stabili la alcalii. Acetalii se mai folosesc ca solvenţi stabili în medii oxidante. V. şi *Aldehide, Parfumuri, Polivinilacetali.*

ACETANILIDĂ (*N*-acetilanilină, *N*-fenilacetamidă), $C_6H_5NHCOCH_3$, masa mol. 135, substanţă cristalină, incoloră, lucioasă sau pulbere albă, p.t. 114,2°C, p. f. 303,8°C. **A.** se dizolvă în acetonă, alcool etilic; este puţin solubilă în eter, benzen, xilen; se recristalizează din apă. A fost preparată prima dată de Gerhardt în 1852 din anilină şi clorură de acetil. Acetilarea anilinei se mai poate face cu acid acetic sau cu anhidridă acetică:

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COX \rightarrow C_6H_5NHCOCH_3 + HX$$

$$X=OH,\ Cl,\ OOC-CH_3$$

A. se mai prepară şi prin barbotarea de cetenă prin anilină:

$$CH_2=C=O + C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5NHCOCH_3$$

Spre deosebire de anilină, **a.** are caracter neutru. Prin acetilare compusul a devenit stabil la acţiunea agenţilor oxidanţi, de exemplu, acidul azotic; de aceea este folosită la fabricarea unor intermediari pentru coloranţi (*p*-nitroacetanilidă, *p*-nitroanilină, *p*-fenilendiamină). Principala utilizare a acetanilidei este la fabricarea CAS (clorura acidului acetilsulfanilic), o materie primă mult utilizată pentru prepararea de medicamente din clasa sulfamidelor.

A fost primul compus de sinteză la care s-au observat proprietăţi antipiretice asemănătoare cu ale chininei. Compusul a fost utilizat prima dată în scopuri medicale de Cahn şi Hepp, în 1886, sub denumirea de *Antifebrină*. Totuşi, datorită toxicităţii sale mareante, nu se mai foloseşte ca medicament.

V. şi *Acetilare, Acilare, Amide, Anilină.*

ACETAT DE CELULOZĂ, v. CELULOZĂ.

ACETAT DE VINIL, $CH_2=CH-O-CO-CH_3$, lichid incolor cu miros specific de eter, masă mol. 86,09, d_4^{20} 0,9342; n_D^{20} 1,3953; η^{20} 0,432 cp; p.t. — 100,2°C; p.f. 72,5°C, temperatura critică 228,9°C, căldura de formare 118 kJ/mol; căldura de vaporizare 32,7 kJ/mol şi căldura de polimerizare 102 kJ/mol., căldura specifică la 20° — 22,5 cal/g·grd. **A. de v.** formează amestecuri azeotrope cu apa (p. f. 66°C, concentraţia **a. de v.** 93,5%), cu metanolul (p. f. 59,3°C, concentraţia **a. de v.** 60%), cu toluenul (p. f. 72,6°C, concentraţia **a. de v.** 96%). Este solubil în solvenţi organici obişnuiţi şi puţin solubil în apă (2,4 g **a. de v.**/100 g apă). Proprietăţile chimice ale **a. de v.** sînt determinate de gruparea esterică şi vinilică. Hidrolizează uşor în soluţii acide sau bazice formînd acetaldehidă şi acid acetic sau sarea sa. Constanta vitezei de hidroliză în mediu bazic este $0,58 \cdot 10^{-3}$ dacă reacţia este condusă la 25°C în soluţie de etanol de concentraţie 95,5%, iar dacă reacţia are loc în mediu apos valoarea acesteia este de două ori mai mare. La dubla legătură adiţionează uşor halogenii, hidrogenul şi acidul clorhidric. Sub influenţa sărurilor de mercur, **a. de v.** adiţionează acizi organici, formînd compuşi etilidenici (ex. diacetat de etiliden). Polimerizează în prezenţa iniţiatorilor radicalici, formînd poliacetatul de vinil şi prezintă o tendinţă ridicată de copolimerizare cu alţi monomeri. În contact îndelungat cu aerul, hidrolizează şi se oxidează cu formare de compuşi peroxidici. Datorită acestui fapt pentru stocare se adaugă cantităţi mici de inhibitori: difenilamină, săruri de cupru, acetat de trietil-benzil-amoniu etc. **A. de v.** se obţine prin adiţia acidului acetic la acetilenă, prin reacţia anhidridei acetice cu acetaldehida sau prin interacţiunea etilenei cu acid acetic în prezenţă de oxigen. Adiţia acidului acetic la acetilenă constituie în momentul de faţă principalul procedeu de sinteză. Reacţia de adiţie are loc la 180—220°C în cataliză heterogenă, drept catalizatori utilizîndu-se acetatul de zinc, acetatul de cadmiu sau fosfaţii acestor metale depuşi pe cărbune activ, silicagel ş. a. Ca produs secundar se formează diacetatul de etiliden. Reacţia poate avea loc în fază lichidă sau gazoasă, ultimul fiind procedeul cel mai utilizat în industrie, datorită următoarelor avantaje: conversia raportată la acid acetic atinge 98—99%, cantitatea de produşi secundari formaţi este mult mai mică, iar conducerea procesului în flux continuu este mult mai uşor de realizat. Fazele procesului tehnologic sînt: uscarea acetilenei şi evaporarea acidului acetic; obţinerea amestecului acetilenă-acid acetic şi încălzirea lui pînă la temperatura de reacţie, reacţia acetilenei cu acidul acetic, condensarea produselor de reacţie, separarea şi purificarea **a. de v.** Reacţia propriu-zisă are loc într-un reactor tip schimbător de căldură, în ţevile cărora se află catalizatorul în pat fix sau în reactoare de mare productivitate în strat fluidizat. Pentru micşorarea ponderii produşilor secundari se lucrează în exces de acetilenă (3 : 1 pînă la 4 : 1). O importanţă din ce în ce mai mare a început să capete metoda de obţinere din etilenă şi acid acetic, deoarece preţul de cost al etilenei este mult mai mic decît al acetilenei. Conform acestei metode, etilena şi oxigenul sînt barbotate printr-o soluţie de $PdCl_2$ şi CH_3COONa în acid acetic, în prezenţă de

sisteme oxidoreducătoare. Reacția decurge după următoarea schemă :

$$CH_2{=}CH_2 + PdCl_2 + 2CH_3COONa \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2{=}CH{-}OCOCH_3 + Pd + 2NaCl + CH_3COOH$$

Paladiul metalic format în prezența sistemelor oxidoreducătoare este oxidat din nou la ion de Pd^{2+} :

$$Pd + 2Cu^{2+} + 4Cl^- \rightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$

$$2CuCl + 1/2O_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Procesul este condus în sistem continuu, randamentul reacției raportat la etilenă fiind 97%. Pentru micșorarea ponderii produșilor secundari (acetat de etiliden și acetaldehidă) periodic se elimină apa din amestecul de reacție. Analiza cantitativă a **a. de v.** se realizează prin bromurarea dublei legături. Acidul acetic se determină prin titrare cu NaOH 0,05 *n* la 0°C pentru a evita hidroliza **a. de v.** Anhidrida acetică se poate determina fie cu fuxină în acid sulfuric, fie colorimetric cu 2,4-dinitrofenil hidrazină. Apa se determină prin metoda Karl-Fischer, iar aldehida crotonică prin spectroscopie în ultraviolet sau polarografie în extractul apos. Analiza rapidă pentru probele tehnice se realizează prin cromatografie gaz-lichid. **A. de v.** are acțiune narcotică și toxicitate obișnuită, irită ochii și organele respiratorii, concentrația maximă admisibilă în atmosferă fiind 10 mg/m³.

Bibl.: Kirk R., Othmer D., *Encyclopedia of chemical tehnology*, vol. 4, New York 1964, *Ențiclopedia polimerov*, vol. I, Moscova, 1972, Korșak, V. V. *Tehnologhia plasticeskih mass*, Moscova, 1976; Erofcev B. V. și Tulupov, V. A., *Kinetika gomogenovo kataliza*, Minsk, 1977.

ACETIC, ACID ~ (acid etanoic), CH_3COOH, masă mol. 60, lichid incolor cu miros pătrunzător, p.t. 16,6°C, p.f. 118,1°C, d_4^{20} 1,0492, n_D^{20} 1,3718. Acidul pur (anhidru) se numește *glacial* datorită aspectului de gheață al cristalelor formate prin răcire. În soluții diluate (3—6%) se numește *oțet* și este folosit în alimentație. Acidul acetic este miscibil cu apa și cu majoritatea solvenților organici uzuali. Este insolubil în sulfură de carbon. Acidul acetic are un coeficient de partiție mai mare în solvenți polari nemiscibili cu apa decît în apă și de aceea se poate extrage din soluții apoase în eter sau acetat de etil. La rîndul său, acidul acetic este un bun solvent, utilizat frecvent la dizolvarea rășinilor și a uleiurilor esențiale. Densitatea soluțiilor apoase de acid acetic prezintă un maxim la o concentrație de 77% acid, corespunzător unui raport molar 1 : 1, datorită formării unei combinații echimolare, neizolabile, acid acetic-apă, legată prin legături de hidrogen. Pentru fabricarea acidului acetic se aplică mai multe metode. Fermentația acetică are loc în prezență de numeroase specii de microorganisme din genul *Acetobacter*, rezultînd soluții apoase diluate, cu 3 — 15% acid acetic, din care acidul se izolează prin distilare. La distilarea uscată a lemnului se obține o soluție apoasă, numită acid pirolignos (oțet de lemn), care conține 5—6% acid acetic, 2,8% alcool metilic, 2% rășini și un număr mare de alte substanțe, însă în cantități reduse; din acest amestec acidul acetic se separă fie indirect, prin tratare cu lapte de var și transformarea sa în acetat de calciu (calce cenușie), urmată de recuperarea acidului prin tratare cu acid sulfuric, fie direct, prin eliminarea celorlalte impurități și distilare. Al treilea procedeu de fabricare a acidului acetic este oxidarea acetaldehidei, cu aer sau cu oxigen la 60°C în prezență de acetat de mangan drept catalizator, care are rolul de a favoriza descompunerea acidului peracetic intermediar; se obține un randament de 95—97% acid acetic.

Dacă oxidarea se face cu oxigen la 40°C, în prezență de acetați de cobalt și de cupru, se obține un amestec constituit din 50—55% acid acetic, 35—40% anhidridă acetică și 10% apă, care se separă prin distilare rapidă.

Acidul acetic este un acid monoprotic destul de slab, cu o constantă de disociere $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$ ($pK_a = 4{,}8$). Formează săruri cu majoritatea metalelor.

Acidul acetic joacă un rol esențial în industria chimică organică. Este utilizat atît ca atare, ca solvent, deși este puternic corosiv, cît și la prepararea unui număr mare de compuși importanți, printre care acetanilidă, anhidridă acetică, cetenă, acetat de vinil, acid acetilsalicilic, acetat de celuloză, acid și esteri acetilacetici, esteri utilizați în parfumerie, coloranți. — *Esteri.* Reprezintă derivați funcționali ai acidului acetic cu compușii hidroxilici (alcooli, fenoli, enoli). Acetații alcoolilor inferiori sînt lichide volatile, incolore, cu miros aromatic, cei ai alcoolilor superiori sînt substanțe cristalizate, incolore, inodore. Se obțin prin metodele generale de preparare a esterilor. O metodă specifică de obținere a acetaților este reacția cetenei cu alcooli sau fenoli :

$$H_2C{=}C{=}O + HOR \rightarrow CH_3COOR$$

Se folosesc în general ca solvenți și ca materii prime în sinteze.

— *Acetatul de metil*, CH_3COOCH_3, masă mol. 74,08, lichid incolor cu miros plăcut, p.t. — 98,5°C, p.f. 57,2°C; d_4^{20} 0,933; n_D^{20} 1,3612. Este folosit ca solvent pentru nitroceluloză, acetat de celuloză și multe rășini și uleiuri, precum și la fabricarea pielii artificiale.

— *Acetatul de etil*, $CH_3COOC_2H_5$, masă mol. 88,10, lichid incolor, inflamabil, cu miros plăcut, p.t. — 82,4°C, p.f. 77,1°C; d_4^{20} 0,902; n_D^{20} 1,3719, miscibil cu alcooli comuni, esteri, cetone, eteri, cloroform, benzen, toluen și alți solvenți organici obișnuiți. Este folosit ca solvent și ca materie primă în fabricarea coloranților sintetici, intermediarilor pentru medicamente de sinteză, acetilacetatului de etil etc.

— *Acetatul de benzil*, $CH_3COOCH_2C_6H_5$, masă mol. 150,17, lichid mobil, incolor, cu miros specific apropiat de mirosul de iasomie; p. t. — 51,5°C, p. f. 213,5°C, d_4^{16} 1,057; n_D^{20} 1,5232 aproape insolubil în apă, miscibil cu alcool, eter etc. Se obține prin esterificarea alcoolului benzilic cu acidul acetic sau prin reacția clorurii de benzil cu acetat de sodiu (cu sau fără adaos de amină terțiară). Se folosește la parfumarea săpunurilor (are aromă de iasomie) și altor specialități cosmetice. V. și *Esteri*.

ACETICĂ, ANHIDRIDĂ ~ (acetanhidridă), $(CH_3CO)_2O$, masa mol. 102, lichid mobil, incolor, cu miros pătrunzător și acțiune lacrimogenă și vezicantă; p.t. -73,1°, p.f. 139,5°, d_{20}^{20} 1,0838, n_D^{20} 1,3904. Solubilitatea în apă la 20° este de 12%; miscibilă cu acetona, benzenul, acetatul de etil, alcoolul etilic, eterul etilic. Anhidrida acetică a fost obținută prima dată de Gerhardt în 1852. În laborator, anhidrida acetică se prepară prin reacția clorurii de acetil cu acetatul de sodiu :

$$CH_3COCl + CH_3COONa \rightarrow (CH_3CO)_2O + NaCl$$

Industrial, există mai multe procedee care se utilizează și în prezent. Prin adiția de acid acetic la acetilenă la 60—90°, cu mercur drept catalizator, se formează etilidendiacetat, care se descompune în prezență de acid sulfuric sau clorură sau bromură de zinc cu formare de anhidridă acetică și acetaldehidă (care se poate oxida la acid acetic și recircula). Conversia raportată la acetilenă este de 75%, iar randamentul de anhidridă acetică este de 97,5%

$$HC{\equiv}CH + CH_3COOH \rightarrow CH_2{=}CHOCOCH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3CH(OCOCH_3)_2 \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3CO)_2O + CH_3CHO$$

Al doilea procedeu este oxidarea acetaldehidei cu oxigen la 60°C în prezență de acetați de cobalt și de cupru, cînd rezultă un amestec de 50—55% acid acetic, 35—40% anhidridă acetică și 10% apă care trebuie separat rapid prin distilare pentru a împiedica hidroliza anhidridei acetice cu apa rezultată din reacție. Pentru a reduce gradul de hidroliză, oxidarea se efectuează în soluții de acetat de etil. A treia metodă de fabricare a anhidridei acetice este reacția cetenei cu acidul acetic :

$$CH_2{=}C{=}O + CH_3COOH \rightarrow (CH_3CO)_2O$$

Anhidrida acetică reacționează cu apa cu formare de acid acetic. La temperatura camerei, în absența catalizatorilor, reacția este relativ lentă, comparativ cu viteza de reacție a altor anhidride, fiind terminată în 1—2 ore. În apă la fierbere, hidroliza este totală în cîteva minute. În prezența acizilor minerali reacția devine violentă, explozivă chiar la temperatura camerei.
Anhidrida acetică este cel mai utilizat agent de acetilare. Cu alcooli formează acetații corespunzători ;

$$(CH_3CO)_2O + ROH \rightarrow CH_3COOR + CH_3COOH$$

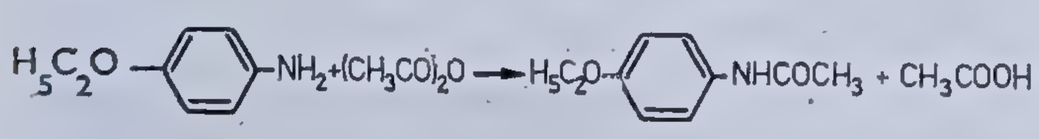
Prin reacția cu aldehidele rezultă *gem*-diacetații respectivi ;

$$RCHO + (CH_3CO)_2O \rightarrow RCH(OCOCH_3)_2$$

Dacă reacția cu aldehidele are loc în prezență de acetat alcalin, se formează acizi α,β-nesaturați (reacția Perkin) :

$$C_6H_5CHO + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COONa} C_6H_5CH{=}CHCOOH + CH_3COOH$$

Anhidrida acetică se folosește de asemenea ca agent de acetilare a aminelor primare sau secundare ; de exemplu, fenacetina se fabrică industrial prin acetilarea *p*-fenetidinei cu anhidridă acetică după un procedeu românesc, elaborat recent, care asigură randamente foarte mari și o tehnologie simplă.



Prin reacția cu alte anhidride se formează anhidride mixte care sînt însă în general instabile la cald. Pe de altă parte, anhidrida acetică se poate utiliza la prepararea de anhidride prin reacția cu alți acizi :

$$2CH_3CH{=}CHCOOH + (CH_3CO)_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3CH{=}CHCO)_2O + 2CH_3COOH$$

Prin reacția cu trifluorura de bor se formează un complex care la hidroliză conduce la acetilacetonă și dioxid de carbon. Cantități mari de anhidridă acetică se utilizează la prepararea acetatului de celuloză.
V. și *Acetilare, Acilare, Anhidride, Celuloză-acetat, Esteri, Reacția Perkin.*

ACETILACETIC, ACID ~ (acid acetoacetic, acid β-cetobutiric, acid acetoncarboxilic), CH_3COCH_2COOH, masă mol. 102, masă cristalină, foarte higroscopică, p.t. 36—37°C. Acidul acetilacetic este primul termen din seria acizilor β-cetonici. Acidul acetilacetic se obține prin hidroliza esterului său etilic. Ca toți acizii β-cetonici este instabil, se descompune ușor, spontan sau la ușoară încălzire, cu formarea de acetonă și dioxid de carbon :

$$CH_3COCH_2COOH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2$$

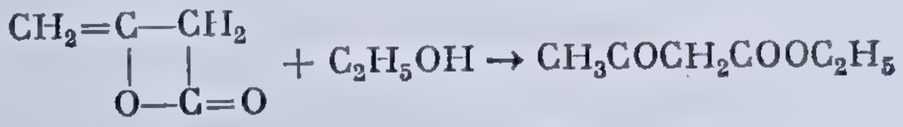
Cu acidul azotos formează oximinoacetonă (oxima metilglioxalului).

$$CH_3COCH_2COOH + HNO_2 \rightarrow CH_3COCH{=}NOH + CO_2 + H_2O$$

Esterii acidului acetilacetic sînt în schimb combinații stabile și larg utilizate în sinteza organică. Acidul acetilacetic apare în concentrații mici în urina bolnavilor de diabet.
Esterii. Dintre esterii acidului acetilacetic, cel mai cunoscut și utilizat este acetilacetatul de etil, denumit în mod obișnuit „ester acetilacetic", $CH_3COCH_2COOC_2H_5$. Compusul a fost preparat prima dată de Genther în 1863, prin condensarea acetatului de etil în prezență de sodiu metalic ; reacția se poate efectua și cu etoxid de sodiu, dar în acest caz este reversibilă și trebuie luate măsuri de deplasare a echilibrului :

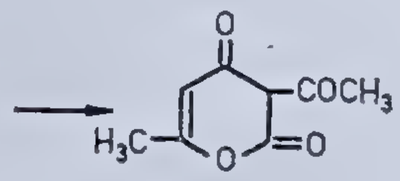
$$2CH_3COOC_2H_5 \rightarrow CH_3COCH_2COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

Procedeul industrial de fabricare a esterului acetilacetic este adiția alcoolului etilic la dicetenă :



Acetilacetatul de etil este un lichid cu miros plăcut, cu masa mol. 130, p.f. 181°C, n_D^{20} 1,4235. Distilat la presiunea normală, în prezența urmelor de alcalii suferă o reacție de autocondensare, formînd acid dehidroacetic :

$$2CH_3COCH_2CO_2Et \xrightarrow[-EtOH]{} CH_3COCH_2COCH(CO_2Et)COCH_3 \xrightarrow[-EtOH]{}$$



Esterul acetilacetic prezintă tautomeria ceto-enolică caracteristică compușilor β-carbonilici ; echilibrul este stabilit la 7,5% formă enolică și 92,5% formă cetoesterică :

$$CH_3COCH_2CO_2Et \rightleftarrows CH_3C(OH){=}CHCO_2Et$$

Forma cetonică se izolează în stare pură din soluție de eter de petrol la —78°C și are p.t. 39°C, p.f. 40—41°C/2 mm Hg și n_D^{20} 1,4217.
Forma enolică pură se obține din derivatul sodat prin acidulare cu acid clorhidric gazos la —78°C și nu cristalizează deoarece formează legături de hidrogen intramoleculare ; n_D^{20} 1,4480. Echilibrarea celor două forme este mult accelerată de agenți bazici.
Esterul acetilacetic se metalează ușor datorită caracterului acid al hidrogenului grupei metilenice. Anionul format prezintă o dublă reactivitate, fiind un anion bidentat :

$$CH_3CO\bar{\ddot{C}}HCO_2Et \leftrightarrows {}^-O{-}CMe{=}CH{-}COOEt$$

Compusul sodat se mono- și dialchilează la carbonul metilenic prin tratare cu halogenuri de alchil :

$$CH_3CO\bar{\ddot{C}}HCO_2Et\ Na^+ \xrightarrow[-NaI]{CH_3I} CH_3CO{-}CHMeCO_2Et$$

Alchilarea la oxigen se face prin reacţia cu diazometan sau cu ortoformiat de etil:

$$CH_3COCH_2CO_2Et + HC(OEt)_3 \rightarrow EtO{-}CMe{=}CHCO_2Et$$

Esterul acetilacetic se poate scinda în două moduri: (*i*) scindare cetonică, prin încălzire cu acizi sau alcalii diluate rezultînd acetonă, sau (*ii*) scindare acidă, sub acţiunea alcaliilor concentrate, la cald, formînd acid acetic:

$$CH_3CO\overset{a}{|}CH_2\overset{c}{|}CO_2Et \begin{cases} \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 \\ -EtOH \rightarrow 2\ CH_3COOH \end{cases}$$

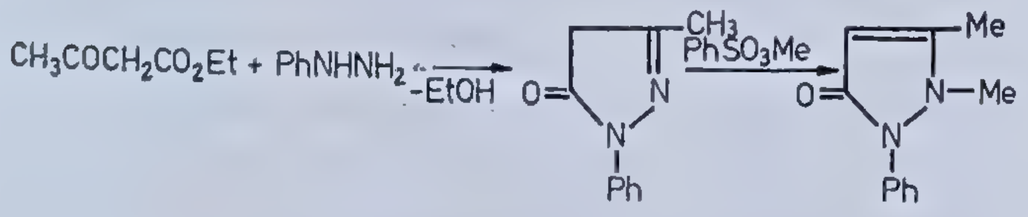
Dacă scindarea acidă se face în etanol absolut în prezenţă de etoxid de sodiu, rezultă acetat de etil.
Esterul acetilacetic poate participa drept componentă metilenică în condensări de tip crotonic sau în condensări trimoleculare cu aldehide sau cetone:

$$CH_3COCH_2CO_2Et + PhCHO \xrightarrow[-H_2O]{} PhCH{=}CAc{-}CO_2Et$$

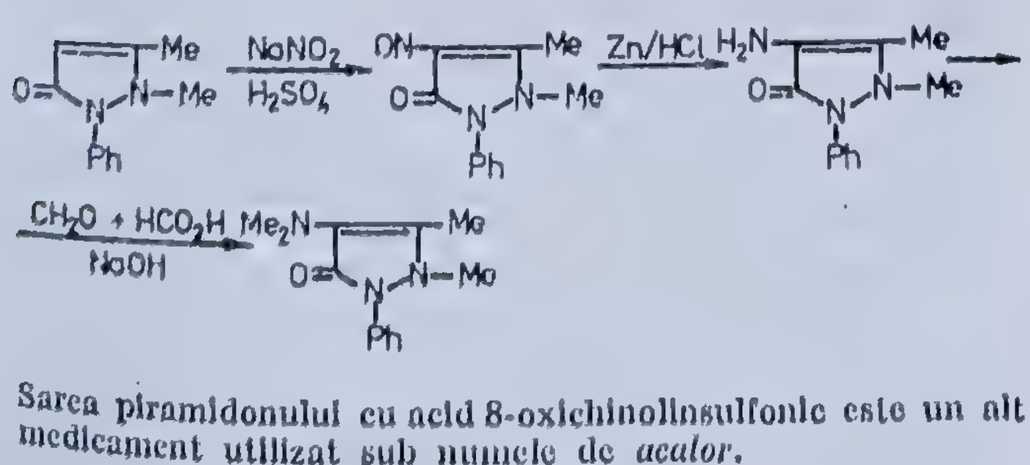
De asemenea, compusul participă în reacţii de tip Michael şi se adiţionează uşor la esteri sau nitrili α,β-nesaturaţi:

$$CH_3COCH_2CO_2Et + CH_3CH{=}CHCO_2Et \rightarrow \begin{matrix} CH_3CHCH_2CO_2Et \\ | \\ CH_3COCHCO_2Et \end{matrix}$$

Prin reacţia cu hidrazină sau derivaţi de hidrazină se formează derivaţi de pirazolonă, o clasă de compuşi din care fac parte unele din cele mai cunoscute medicamente analgezice. Prima condensare a esterului acetilacetic cu fenilhidrazină a fost efectuată de Knorr în 1883, obţinîndu-se 1-fenil-3-metil-5-pirazolona; aceasta prin metilare conduce la 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolonă, cunoscută sub denumirea de *antipirină* şi introdusă în terapeutică încă din 1884:

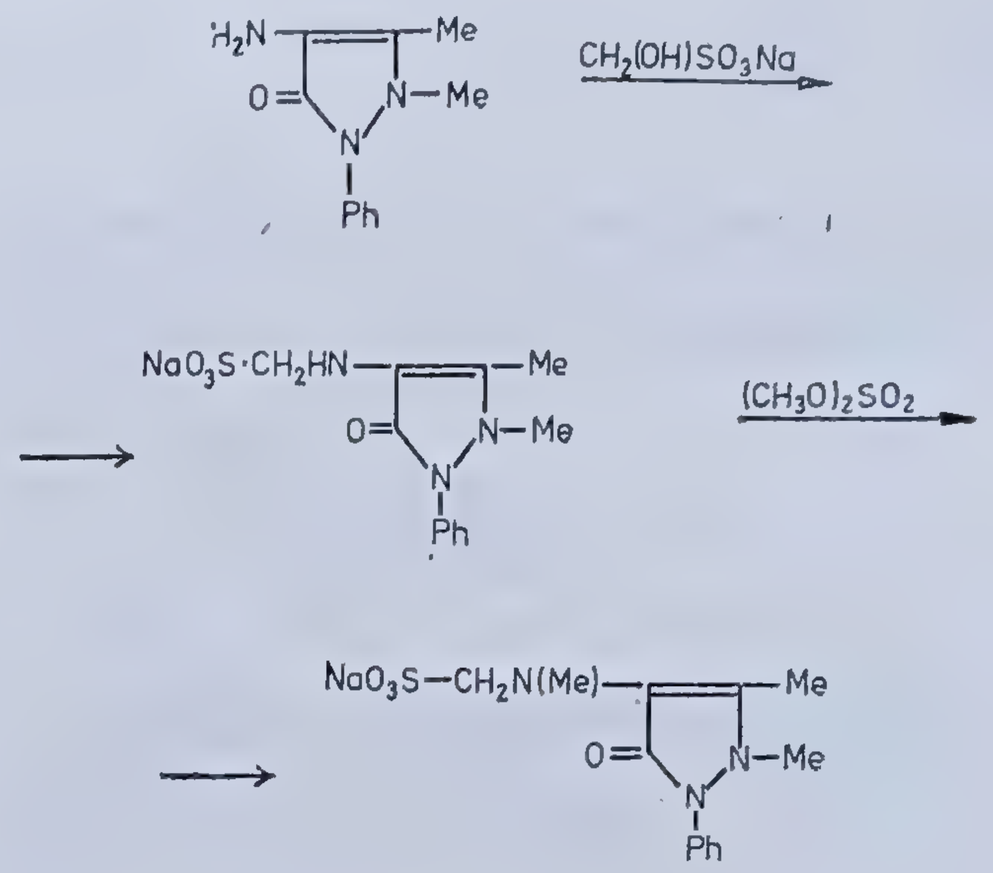


Salicilatul de antipirină obţinut prin încălzirea antipirinei cu acid salicilic în cantităţi echimoleculare este salipirina, fabricată în ţară sub numele de *saldoren*.
Prin tratarea antipirinei cu azotit de sodiu se obţine 4-nitrozoantipirină, colorată verde, care se reduce la 4-aminoantipirină şi care prin metilare formează aminofenazona (cunoscută sub denumirea istorică de *piramidon* şi fabricată în ţară sub numele de *piran*).



Sarea piramidonului cu acid 8-oxichinolinsulfonic este un alt medicament utilizat sub numele de *acalor*.

Prin tratarea aminoantipirinei cu formaldehidă şi bisulfit de sodiu urmată de metilare cu dimetilsulfat se obţine *algocalminul*:



Esterul acetilacetic este un bun agent complexant al unor metale polivalente, formînd complecşi cu puncte de topire relativ joase, uşor solubili în solvenţi organici.

ACETILACETONĂ (2,4-pentandionă), $CH_3COCH_2COCH_3$. masa mol. 100, lichid incolor cu miros de ester, p.t.—23°C, p.f. 134—136°C, $d_4^{18,5}$ 0,9771, $n_D^{15,8}$ 1,4465; solubilitatea 16,6% în apă; miscibilă cu majoritatea solvenţilor organici.

A. a fost preparată pentru prima dată de Claisen şi Ehrhardt în 1889, prin condensarea acetonei cu acetat de etil în prezenţă de alcoxid sau amidură de sodiu (condensare Claisen). Randamente mai bune (85%) se obţin prin condensarea acetonei cu anhidridă acetică în prezenţă de trifluorură de bor;

$$CH_3COCH_3 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{BF_3} CH_3COCH_2COCH_3 + CH_3COOH$$

A. prezintă tautomerie ceto-enolică. Tendinţa de enolizare a β-dicetonelor este mai marcată decît a β-cetoesterilor şi, de aceea, la echilibru, 72% din **a.** se găseşte sub formă enolică. S-a stabilit că, în stare pură, forma enolică are p.t. 9°, dar se echilibrează rapid. **A.** are o aciditate destul de mare, $pK_a = 9{,}0$, şi se titrează ca acid monobazic. Aciditatea marcată a atomului de hidrogen al grupei metilen permite formarea sărurilor cu metale alcaline. Combinaţiile metalate sînt substanţe ionice, total ionizate. Prin reacţia acetilacetonaţilor alcalini cu halogenuri de alchil se realizează mono- sau dialchilarea la carbon:

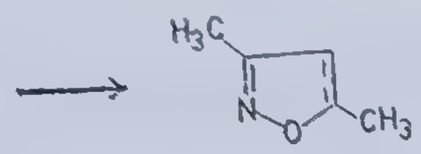
$$(CH_3CO)_2CHNa + CH_3I \rightarrow (CH_3CO)_2CHCH_3 + NaI$$

A. este o materie primă folosită foarte mult în sinteza organică cu precădere la prepararea de compuşi heterociclici. În reacţia cu hidrazina sau hidrazine substituite se formează 3,5-dimetilpirazol şi, respectiv, derivaţi *N*-substituiţi ai pirazolului (metoda Knorr):

$$CH_3COCH_2COCH_3 + H_2N{-}NH_2 \xrightarrow[-2\,H_2O]{} \begin{matrix} H_3C & CH_3 \\ & \diagdown\ \diagup \\ & N \\ & | \\ & H \end{matrix}$$

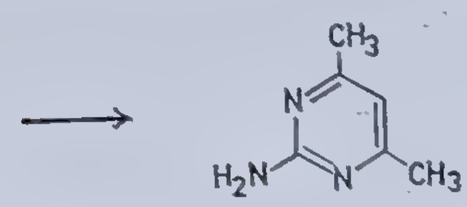
Monoxima a. se ciclizează cu formare de izoxazoli :

$$H_3C-C(=N-OH)-CH=C(OH)-CH_3 \xrightarrow{-H_2O}$$

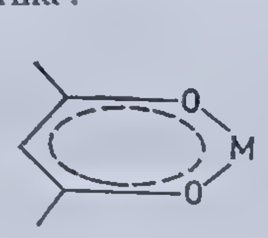


Prin condensarea cu guanidina, a. formează 2-amino-4,6-dimetilpirimidină ;

$$CH_3COCH_2COCH_3 + H_2N-C(=NH)-NH_2 \xrightarrow{-2H_2O}$$



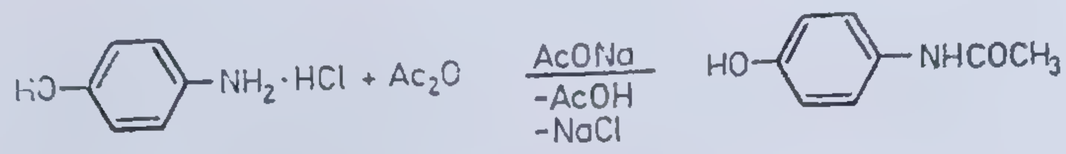
A. este unul din cei mai uzuali liganzi pentru metalele di- tri- şi tetravalente. Complecşii formaţi sînt neionizaţi, volatili, distilabili, practic insolubili în apă, dar solubili în solvenţi organici. La formarea complecşilor, **a.** reacţioncază sub formă enolică, complecşii stabili avînd o structură ciclică de şase atomi, de forma :



Complecşii metalici ai **a.** prezintă un deosebit interes teoretic şi practic, avînd numeroase aplicaţii în chimia analitică şi cataliză, cît şi pentru separarea unor metale prin complexare şi extracţie selectivă cu solvenţi.
V. şi *Complecşi, Condensare Claisen, Tautomerie.*

ACETILARE, substituţie a unui atom de hidrogen printr-o grupare acetil, CH_3CO-, în molecula unui compus avînd hidrogen activ. Reacţia de **a.** este un caz particular al reacţiei de acilare. Reacţia de **a.** este foarte mult utilizată, în special datorită avantajelor pe care le prezintă agenţii de **a.**, atît din punctul de vedere al accesibilităţii ca materii prime, cît şi al posibilităţilor de manevrare în laborator sau în instalaţii industriale. Ca agenţi de **a.** se pot folosi acidul acetic (CH_3COOH), clorura de acetil (CH_3COCl), anhidrida acetică $(CH_3CO)_2O$, cetena ($CH_2=C=O$) şi acetaţii de alchil.
Reacţia de **a.** se aplică în mod obişnuit la compuşi hidroxilici (alcooli şi fenoli) şi amine, atît în scopuri preparative, cît şi în scopuri analitice. **A.** alcoolilor se face cu anhidridă acetică în prezenţa unor cantităţi mici de acid sulfuric concentrat sau a unor baze ca acetatul de sodiu sau piridina. În aceste condiţii, alcoolii terţiari nu participă la reacţie şi astfel procedeul este aplicat ca metodă analitică.
Fenolii se acetilează prin încălzire cu exces de agent de **a.** în cataliză acidă (acid sulfuric concentrat) sau bazică (acetat de sodiu, piridină, trietilamină). O aplicaţie importantă a reacţiei de **a.** a fenolilor este fabricarea acidului acetilsalicilic, prin **a.** acidului salicilic cu anhidridă acetică.
Aminele primare şi secundare se acetilează uşor cu anhidrida acetică sau clorura de acetil, formînd acetamide *N*-substituite. Această reacţie se poate utiliza ca metodă analitică pentru a diferenţia aminele primare şi secundare de cele terţiare. Acetamidele rezultate prin **a.** aminelor primare şi secundare sînt compuşi neutri care nu se mai dizolvă în soluţii apoase de acid clorhidric ca aminele iniţiale. De asemenea, **a.** se utilizează în vederea protejării grupei amino la oxidare.

Gruparea aminică este mai reactivă decît grupa hidroxil fenolică în reacţia de **a.**, ceea ce permite efectuarea unor **a.** selective. De exemplu, *p*-aminofenolul se acetilează selectiv la grupa amino, prin tratarea clorhidratului în soluţie apoasă cu anhidridă acetică şi acetat de sodiu, la temperatura camerei :



Reacţia de **a.** a aminelor aromatice se aplică la prepararea fenacetinei, un antipiretic foarte mult utilizat, prin tratarea *p*-fenetidinei cu anhidridă acetică, după un procedeu românesc care asigură randamente mari şi o puritate avansată a produsului.
Reacţia de **a.** reprezintă un proces biochimic fundamental, acidul acetic participînd în majoritatea sintezelor din organismele vii. Reacţiile de **a.** au loc în ficat. Lipmann a izolat, în 1945, o coenzimă a **a.** numită Coenzimă A, cu răspîndire generală, necesară tuturor proceselor biologice care includ reacţia de **a.** Rolul coenzimei A este de a efectua transferul de grupe acetil de la un donor, care de obicei este acidul piruvic format în procesul de glicoliză. Coenzima A fixează grupa acetil prin formarea unui tioester prin reacţia la grupa sa tiolică. Acest tioester este numit acetilcoenzimă A şi este în esenţă agentul de **a.** deoarece transferă gruparea acetil unui acceptor. În acest mod, prin acetilări succesive, se realizează biosinteza acizilor graşi. Reacţia de **a.** explică totodată şi structura acizilor graşi care se găsesc în organismele vii şi care au întotdeauna un număr par de atomi de carbon şi catenă liniară.
V. şi *Acilare.*

ACETILCOLINA $[(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2CH_2OOCCH_3]OH^-$, masa mol. 163, substanţă solidă, higroscopică, mediatoare a impulsului nervos. În stare naturală se găseşte în ţesuturile animale în cantităţi foarte mici, deoarece în prezenţa apei şi a enzimelor este instabilă şi hidrolizează rapid la colină. **A.** se prepară din clorură de colină şi anhidridă acetică. Compusul se mai prezintă sub formă de clorură sau de bromură. Clorura este o substanţă cristalină, inodoră, higroscopică, foarte solubilă în apă rece şi alcool, dar insolubilă în eter. Clorura este descompusă de apă fierbinte şi de soluţiile de alcalii.
Primele studii relative la **a.** s-au efectuat în 1907 (Reid Hunt) şi mai tîrziu în 1914 (Dale), constatîndu-se că administrarea parenterală reproduce efectele stimulării nervilor colinergici (parasimpatici). Studiile lui Loewi, începute în 1921, pun bazele transmisiei chimice neurohormonale, unde **a.** joacă un rol principal. **A.** este mediatorul chimic al influxului nervos colinergic (a doua componentă a sistemului nervos vegetativ, alături de componenta adrenergică) (v. *Adrenergice*) şi al tuturor sinapselor de la nivelul sistemului nervos central. La noi în ţară un rol deosebit în elucidarea mecanismelor sistemului nervos vegetativ l-au avut Dimitrie Ionescu (1876–1929), D. Danielopolu (1884–1955) şi V. Papilian (1888–1956). **A.** este distrusă de sucurile digestive, de aceea nu poate fi administrată pe gură. Administrată injectabil este preluată de sînge, unde este rapid hidrolizată de către colinesterază în colină şi acid acetic, din care cauză acţiunea ei este de scurtă durată. Se pot distinge două tipuri de acţiune a **a.**, *acţiunea muscarinică*, îndeplinită la nivelul muşchilor netezi, inimă, celula glandelor exocrine, asemănătoare celei obţinute prin administrarea muscarinei, substanţă toxică conţinută în ciuperca *Amanita muscaria*, acţiune împiedicată de atropină, şi *acţiunea nicotinică*, evidenţiată după blocare cu atropină, la nivelul sinapselor sistemului nervos central şi al ganglionilor vegetativi (simpatici şi parasimpatici). **A.** nu se utilizează în terapeutică, dar recunoaşterea ei şi a rolului de mediator chimic a condus la explicarea fiziologiei sistemului nervos central şi vegetativ şi la apariţia a nume-

roase medicamente cu largi utilizări terapeutice (colinergice, colinolitice).
V. și *Adrenergice, Anticolinesterazice, Colină, Colinergice, Colinesterază, Colinolitice.*

ACETILENĂ (etină), $HC\equiv CH$, masa mol. 26, gaz incolor, p.t. – 81,8°C, p.f. – 83,4°C. Descoperirea ei i se atribuie lui Davy în 1836. **A.** este primul termen al hidrocarburilor nesaturate cu triplă legătură. Compusul prezintă o solubilitate mult mai mare în apă în comparație cu celelalte hidrocarburi în general; la 0°C, 1 vol. de apă dizolvă 1,7 vol. de acetilenă, iar la –15°C, 1 vol. apă dizolvă 1 vol. acetilenă. **A.** este un compus termodinamic instabil :

$$2C + H_2 \rightleftarrows C_2H_2 \qquad \Delta H = +\ 54{,}9\ \text{kcal/mol}$$

și se poate descompune exploziv; în stare solidă sau lichidă explodează extrem de violent, fără inițiere aparentă, mai ales sub presiune. Din acest motiv, **a.** nu poate fi stocată și transportată în modul obișnuit prin lichefierea gazului în tuburi de oțel sub presiune, ci se folosesc tuburi de oțel umplute cu o masă minerală poroasă, îmbibată cu acetonă, în care **a.** este foarte solubilă; acetona poate dizolva pînă la 300 volume de **a.** la presiuni pînă la 12 atm.
Principala metodă de preparare a **a.**, descoperită de Wohler în 1862, este prin reacția carbidului cu apa :

$$CaC_2 + 2\,H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2 + 32\ \text{kcal/mol}$$

Mirosul caracteristic de „carbid" se datorează prezenței în **a.**, preparată prin această metodă, a fosfinei, arsinei și altor compuși care se pot elimina prin spălare cu o soluție de clorură mercurică în acid clorhidric diluat sau de dicromat de sodiu în acid sulfuric.
O altă metodă de preparare a **a.** este prin cracarea metanului :

$$2\,CH_4 \rightleftarrows C_2H_2 + 3\,H_2 \quad \Delta H = +\ 95{,}5\ \text{kcal/mol}$$

Din calcule termodinamice rezultă că echilibrul devine favorabil formării **a.** la temperaturi peste 1200°C, cînd însă **a.** este termodinamic instabilă ; pentru a împiedica descompunerea **a.** formate, temperatura trebuie rapid scăzută sub 100°C. Procesul de cracare a metanului se realizează prin mai multe variante tehnologice. Procedeul cu arc electric în care metanul se trece la presiune normală printre electrozi metalici cu un timp de contact de fracțiuni de secundă, urmat apoi de o răcire cu ploaie de apă ; amestecul gazos obținut conține 9—12% acetilenă care se izolează prin dizolvare fie în apă, fie în solvenți ca *N*-metilpirolidona. În acest procedeu se formează cantități mari de negru de fum. O altă variantă foarte asemănătoare cu procedeul cu arc electric este cracarea termică (metoda Wulff) care utilizează ca materie primă fie metan pur la 1450°C, fie gaz natural la 1250°C ; în acest proces se formează cantități mai reduse de negru de fum. În procedeul arderii incomplete a metanului se trece un amestec de metan și oxigen prin arzătoare speciale, în care căldura necesară reacției este furnizată de arderea unei părți din metan. Gazele rezultate conțin 8—10% acetilenă.
Datorită prezenței triplei legături, **a.** este foarte reactivă și este o materie primă de bază pentru sinteza unui număr mare de alți compuși importanți. **A.** se utilizează la prepararea de acetaldehidă, acid acetic, anhidridă acetică, acetat de etil, clorură de vinil, acetat de vinil, vinilacetilenă, butadienă, cloropren, tetracloroetan, tricloroetilenă, acrilonitril, eteri vinilici, alcool propargilic, alcool alilic, *N*-vinilcarbazol etc.
Datorită caracterului acid al atomilor de hidrogen din molecula **a.**, ei pot fi înlocuiți cu metale, rezultînd acetiluri care sînt compuși cu structură ionică. Acetilurile alcaline se obțin prin barbotarea de acetilenă într-o soluție de metal alcalin în amoniac lichid :

$$HC\equiv CH + Na \xrightarrow[NH_3\ \text{lichid}]{} HC\equiv CNa + 1/2\ H_2$$

A. monosodică încălzită, la cca 220°, suferă o reacție de disproporționare cu formarea acetilurii disodice

$$2HC\equiv CNa \longrightarrow NaC\equiv CNa + HC\equiv CH.$$

Acetilurile alcaline și alcalino-pămîntoase sînt stabile la temperatură, dar se descompun energic în prezența apei, formînd **a.** Acetilurile de metale tranziționale (Cu, Ag, Hg) sînt puternic explozive prin slabă încălzire în stare uscată, dar sînt stabile față de apă ; ele se descompun doar cu acizi diluați. Formarea acetilurilor de cupru sau de argint se utilizează ca metodă analitică de identificare a acetilenei. Acetilurile alcaline reacționează cu compușii carbonilici și formează alcooli acetilenici (reacția Nef-Favorski) :

$$(CH_3)_2CO + HC\equiv CNa \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)—C\equiv CH$$

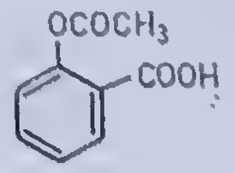
A. suferă reacții de oligomerizare. În prezență de clorură cuproasă și clorură de amoniu (catalizator Nieuwland), **a.** se dimerizează, formînd vinilacetilenă :

$$2HC\equiv CH \longrightarrow HC\equiv C—CH=CH_2$$

Prin încălzirea **a.** la 600—800°C în tuburi ceramice (Berthelot 1866) se formează un gudron, care conține 30% benzen, alături de alte hidrocarburi aromatice superioare. Folosind un catalizator de nichel-tetracarbonil și trifenilfosfină la 60—70°C se formează benzen cu un randament de 80%. În prezență de cianură de nichel drept catalizator la 20 atm și 60—70°C, **a.** se tetramerizează și formează ciclooctatetraena (Reppe) :

În fine, prin încălzirea **a.** la 230°C, în prezența cuprului metalic și a urmelor de oxigen, se formează un polimer macromolecular cu formula $(CH)_n$. Produsul a fost obținut prima dată de Erdmann și Koethner, în 1898, iar ulterior a fost denumit cupren, de către Sabatier și Senderens.
Cantități mari de **a.** se utilizează pentru sudura și tăierea metalelor. Flacăra oxiacetilenică atinge o temperatură de 3000°C, mult mai înaltă decît a altor gaze combustibile; temperatura ridicată a flăcării oxiacetilenice este determinată mai ales de viteza mare de reacție și nu de căldura de ardere a acetilenei. **A.** arde cu o flacără luminoasă, datorită formării de particule fine de cărbune care devin incandescente; această proprietate a determinat utilizarea **a.** ca gaz de iluminat înainte de apariția electricității.
V. și *Acetali, Acetaldehidă, Acrilonitril, Alchine, Alilic, alcool, Butadienă, Carbid, Cloropren, Etan, Etenă, Propargilic, alcool, Reacția Kucerov, Reacția Nef-Favorski, Reacția Reppe, Vinilcarbazol.*

ACETILSALICILIC, ACID ~ (acid *o*-acetoxibenzoic), cris-



tale albe lamelare sau aciculare sau pulbere cristalină, masa mol. 180, p.t. 135—137°C, se recristalizează din apă. Un gram de compus se dizolvă la 25°C în 300 ml apă, 17 ml cloroform sau 5 ml alcool etilic. În soluție apoasă alcalină suferă hidroliza la acid salicilic.

A fost preparat prima dată de Gerhardt, în 1853, prin reacția acidului salicilic sau a salicilatului de sodiu cu clorură de acetil. În 1900, Hofmann obține un brevet pentru prepararea acidului acetilsalicilic din acid salicilic și anhidridă acetică. Există în prezent numeroase variante tehnologice de preparare a acidului acetilsalicilic bazate pe acetilarea acidului salicilic cu anhidridă acetică în prezența unui solvent (tetraclorură de carbon, acid acetic, benzen, fracțiuni petroliere etc.), cu randamente peste 90%.

Aciditatea acidului acetilsalicilic ($K_a = 3{,}3 \cdot 10^{-4}$) este mult mai redusă decît a acidului salicilic, ca urmare a esterificării hidroxilului fenolic, ceea ce este mai avantajos din punct de vedere al utilizării sale ca medicament, cu acțiune analgezică, antipiretică, antiinflamatorie, în mialgii, artralgii, reumatisme. Unul din cele mai vechi medicamente de sinteză, acidul acetilsalicilic a fost introdus în terapeutică în 1899 de Dreser.

V. și *Acetilare, Analgezice, Antiinflamatoare, Salicilic, acid.*

ACETILURI v. CARBURI METALICE.

ACETOFENONĂ (fenil metil cetonă, acetilbenzen), $C_6H_5COCH_3$, masa mol 120, lichid incolor cu miros aromat plăcut, p.t. 19,7°C, p.f. 202,3°C, d_{25}^{25} 1,0266, n_D^{20} 1,5337; insolubilă în apă, dar miscibilă cu majoritatea solvenților organici uzuali. A fost preparată prima dată de Friedel, în 1857, prin distilarea uscată a unui amestec de benzoat și acetat de calciu. În 1885, Dujardin-Beaumetz și Bordet descoperă proprietățile sale soporifice și compusul s-a utilizat în acest scop sub denumirea de hipnonă, deși este relativ toxic.

În stare naturală, **a.** se găsește în uleiuri esențiale și rășini, iar în cantități mici în fracțiunea de ulei greu din gudroanele de cărbune.

Procedeul industrial mai vechi de fabricare a **a.** era reacția de acilare Friedel-Crafts a benzenului cu anhidridă acetică în prezență de clorură de aluminiu anhidră în raport molar $C_6H_6 : (CH_3CO)_2O : AlCl_3 = 5 : 3{,}2 : 1$, timp de 1 h la 50°C și apoi 20 h la reflux, obținîndu-se un randament de 85%:

$$C_6H_6 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3 + CH_3COOH.$$

Metoda de fabricare utilizată în prezent este oxidarea etilbenzenului cu aer în fază lichidă în prezență de săruri solubile de cobalt sau mangan:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{O_2} C_6H_5COCH_3$$

A. se mai poate obține și prin adiția de apă la fenilacetilenă prin încălzire cu acizi diluați. Gruparea fenil activează tripla legătură și nu mai este necesară prezența sărurilor de mercur drept catalizator;

$$C_6H_5C{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow C_6H_5COCH_3$$

A. este reprezentantul tipic al cetonelor aromatic-alifatice. Ea manifestă însă o capacitate mai redusă de adiție la gruparea carbonil decît cetonele alifatice. De exemplu, **a.** nu formează combinații bisulfitice. Prin reducere catalitică se formează feniletanol, utilizat în parfumerie; prin reducere Clemmensen rezultă etilbenzen.

A. participă în reacțiile de condensare de tip Claisen în care rezultă β-dicetone:

$$CH_3COOC_2H_5 + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow CH_3COCH_2COC_6H_5 + C_2H_5OH$$

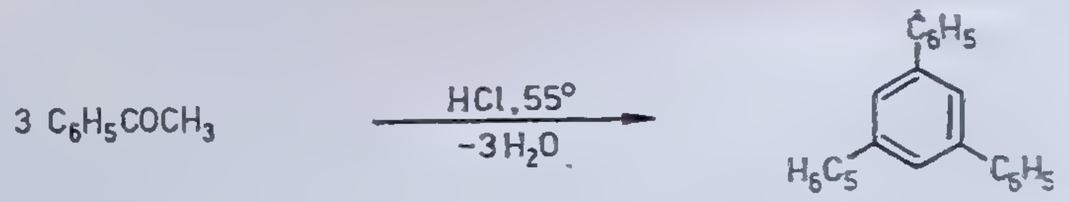
sau în reacții de condensare de tip Claisen-Schmidt, cu formare de chalcone:

$$C_6H_5CHO + C_6H_5COCH_3 \xrightarrow{OH^-} C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5$$

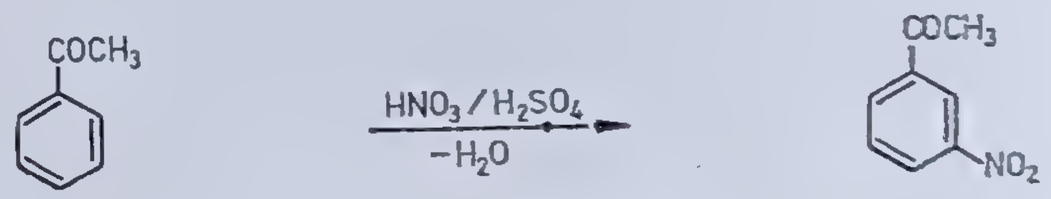
Printr-o reacție de autocondensare în prezență de *t*-butoxid de aluminiu se formează dipnona:

$$2\,C_6H_5COCH_3 \xrightarrow[135°]{Al(OCMe_3)_3} C_6H_5C(CH_3){=}CHCOC_6H_5.$$

Prin încălzire cu acid clorhidric în tub închis, are loc condensarea a trei molecule de acetofenonă și se formează 1,3,5-trifenilbenzen



Prin nitrare cu amestec sulfonitric la 0°C rezultă *m*-nitroacetofenonă:



În reacțiile de halogenare are loc substituția în catena laterală cu formarea halogenurilor de fenacil, intermediari importanți în sinteza organică:

$$C_6H_5COCH_3 + Br_2 \xrightarrow[0°C]{AlBr_3} C_6H_5COCH_2Br + HBr$$

Viteza de halogenare în catena laterală este mult mai mare decît în nucleu, deși se lucrează în prezență de halogenuri de aluminiu drept catalizator.

A. se utilizează mult în industria parfumurilor și în cosmetică, fiind componenta de bază a numeroase tipuri de parfumuri.

De asemenea, este un bun solvent pentru eterii celulozici și se mai folosește ca plastifiant pentru diverse tipuri de materiale plastice.

V. și *Acilare, Cetone, Reacția Claisen, Reacția Claisen-Schmidt, Reacția Friedel-Crafts.*

ACETOLIZĂ v. SOLVOLIZĂ.

ACETONĂ (dimetil cetonă, 2-propanonă), CH_3COCH_3, masa mol. 58, lichid mobil, incolor, inflamabil, cu miros pătrunzător aromat, plăcut, p.t. —94,6°, p.f. 56,2°, d_4^{20} 0,7898, n_D^{20} 1,3591, miscibilă cu apa și cu majoritatea solvenților organici uzuali. Cea mai simplă cetonă alifatică și cel mai important compus din această serie.

A. a fost observată prima dată de Libavius, în 1595, la distilarea uscată a acetatului de plumb și obținută apoi de Trommsdorff, în 1805, prin distilarea uscată a acetatului de potasiu sau de sodiu. Compoziția **a.** a fost stabilită de Liebig și Dumas în 1832, iar Williamson determină structura sa cetonică și o denumește metilacetil. **A.** apare în mod normal în cantități mici în urină și sînge, dar se găsește în cantități mari în urina bolnavilor de diabet, ca produs de descompunere a acidului acetilacetic.

A. se formează în cantități mici la distilarea uscată a lemnului și este prezentă în acidul pirolignos în cantități de cca 0,5%. Prin distilarea acestuia se culege o fracțiune numită spirt de lemn care este un amestec de acetonă și metanol și care se

poate fracționa ulterior pentru separarea celor două componente. Pînă în 1916, singura metodă industrială de fabricare a **a.** era distilarea uscată a acetatului de calciu (calce cenușie), obținut la rîndul lui prin neutralizarea acidului acetic din acidul pirolignos cu oxid de calciu

$$(CH_3COO)_2Ca \longrightarrow CH_3COCH_3 + CaCO_3$$

Ulterior, au apărut metodele fermentative, metoda lui Weizmann (1925) de fermentație a amidonului cu *Baccillus macerans* din care se obținea un amestec de alcool *n*-butilic : acetonă : alcool etilic în raport 56 : 32 : 12, înlocuită apoi cu fermentația melasei cu *Baccillus acetobutyllicus* în care se obținea un amestec de alcool *n*-butilic și acetonă în raport de 3 : 1.

A. se mai formează și prin adiția de apă la propină sau la izomerul ei alena :

$$\left.\begin{matrix} CH_3C{\equiv}CH \\ CH_2{=}C{=}CH_2 \end{matrix}\right\} + H_2O \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2SO_4} [H_3C{-}C(OH) = CH_2] \longrightarrow CH_3COCH_3$$

Metodele moderne de fabricare a **a.** utilizează ca materii prime propena, acidul acetic sau acetilena. Prin adiția de apă la propenă se formează alcoolul izopropilic, care fie se dehidrogenează la 300°C pe catalizator de cupru sau plumb, fie se oxidează la 200°C pe catalizator de cupru, argint sau diverși oxizi metalici. Dezavantajul procedeului de oxidare este exotermicitatea reacției care devine mai greu de controlat :

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + H_2O \rightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3CHOHCH_3 \begin{cases} \xrightarrow{300°C} CH_3COCH_3 + H_2 \\ \xrightarrow[200°C]{+O_2} CH_3COCH_3 + H_2O \end{cases}$$

Alte procedee se bazează pe descompunerea catalitică a acidului acetic, trecînd vaporii de acid peste diverși catalizatori de carbonat de calciu sau oxizi de ceriu, calciu, bariu, mangan, aluminiu, toriu, uraniu, zinc sau fier.

$$2\,CH_3COOH \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$$

A. se mai prepară într-o singură fază direct din acetilenă și vapori de apă trecuți peste un catalizator de oxizi de fier și zinc la 470°C :

$$2\,C_2H_2 + 3\,H_2O \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + 2H_2$$

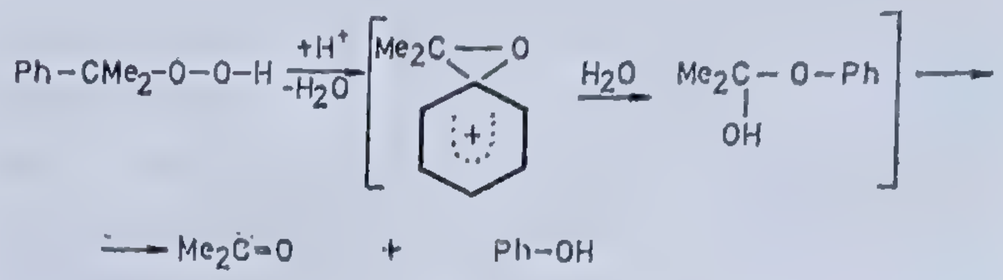
Cel mai răspîndit procedeu industrial (Hock 1944) utilizează ca materie primă benzen și propenă ; ele dau izopropilbenzenul (cumenul) care se autoxidează la hidroperoxid de cumen și apoi se descompune în fenol și acetonă :

$$C_6H_6 + CH_2{=}CHCH_3 \xrightarrow[(H^+)]{} PhCHMe_2 \xrightarrow[100°]{+O_2}$$

$$\longrightarrow PhCMe_2{-}OOH \xrightarrow[dil.]{H_2SO_4} PhOH + CH_3COCH_3$$

La noi în țară acest procedeu se aplică în două variante : cumenul se poate obține (1) în cataliză omogenă prin contactarea benzenului lichid conținînd clorură de aluminiu anhidră drept catalizator, cu un amestec de propan și propenă la 100—110°C (sub o presiune corespunzătoare conținutului de propenă) pînă la un raport molar benzen : propenă de 3 : 1 ; (2) în procedeul mai nou, din benzen și propenă în raport molar 7 : 1 trecute la 210—220°C peste un catalizator eterogen de acid polifosforic pe suport de kieselgur la o presiune de 35 atm. În acest ultim caz, conversia propenei este de 92% (propena reacționată față de cea introdusă), iar randamentul în cumen față de propena introdusă este de 85%. Se lucrează cu exces de benzen (care se recirculează) pentru a evita polialchilarea.

Hidroperoxidul de cumen se formează prin autoxidarea cumenului la 100°C, iar ultima etapă este transpoziția cationică a hidroperoxidului, catalizată de acid sulfuric diluat, ducînd la semiacetalul nestabil al acetonei cu fenolul ; acesta se descompune spontan în acetonă și fenol.



A. prezintă toate proprietățile tipice ale cetonelor alifatice, respectiv reacții de adiție la grupa carbonil, reacții de condensare de tip aldolic, crotonic, Claisen etc. **A.** se oxidează greu, nu reacționează cu acidul azotic concentrat. Dizolvă permanganatul de potasiu, fiind solvent în oxidări. Cu permanganatul de potasiu în mediu alcalin sau cu acidul cromic se transformă în acid acetic, dioxid de carbon și apă.

A. este o materie primă importantă pentru prepararea diacetonalcoolului, oxidului de mezitil, cetenei, acidului metacrilic și a metacrilatului de metil, acetilacetonei, izobutil metil cetonei, anhidridei acetice, izoforonei etc.

Principala utilizare a **a.** este ca solvent, în special pentru acetatul și nitratul de celuloză și pentru acetilenă.

V. și *Acetică, anhidridă~*, *Acetilacetonă*, *Cetenă*, *Cetone*, *Condensare aldolică*, *Condensare Claisen*, *Condensare crotonică*, *Diaceton alcool*, *Izobutil metil cetonă*, *Oxid de mezitil*.

ACETONITRIL (etanonitril, cianură de vinil), CH_3CN, masa mol. 41, lichid incolor, cu miros specific, p.t. —41 ... —44°, p.f. 82°, d_4^{20} 0,7828, $n_D^{16,5}$ 1,34596, miscibil cu apa, metanolul, etanolul, tetraclorura de carbon, eterul etilic, acetona, acetatul de etil ; cu apa formează un azeotrop cu p.f. 76°, care conține 84% acetonitril.

A. se găsește în fracțiunea de ulei ușor (p.f. 80—170°) de la distilarea gudroanelor cărbunilor de pămînt. Metoda uzuală de fabricare este prin deshidratarea acetamidei la 200° cu pentoxid de fosfor :

$$CH_3CONH_2 \xrightarrow[200°]{P_2O_5} CH_3CN + H_2O$$

sau prin reacția directă a acidului acetic cu amoniac pe catalizator de oxid de aluminiu :

$$CH_3COOH + NH_3 \xrightarrow[300-400°]{Al_2O_3} CH_3CN + 2H_2O$$

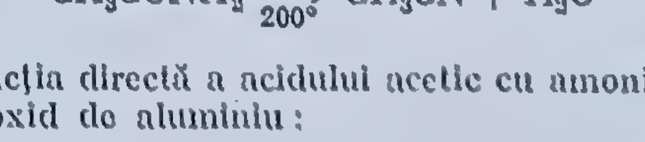
A. se mai poate obține prin tratarea sulfatului de dimetil cu o cianură alcalină :

$$(CH_3O)_2SO_2 + 2\,NaCN \longrightarrow 2\,CH_3CN + Na_2SO_4$$

Pe lîngă proprietățile uzuale ale nitrililor, **a.** suferă reacții de autocondensare : prin dimerizare formează nitril iminoacetilacetic :

$$2\,CH_3CN \longrightarrow HN{=}CMe{-}CH_2{-}CN$$

iar prin trimerizare rezultă 6-amino-2,4-dimetilpirimidină



poate fracționa ulterior pentru separarea celor două componente. Pînă în 1916, singura metodă industrială de fabricare a **a.** era distilarea uscată a acetatului de calciu (calce cenușie), obținut la rîndul lui prin neutralizarea acidului acetic din acidul pirolignos cu oxid de calciu

$$(CH_3COO)_2Ca \longrightarrow CH_3COCH_3 + CaCO_3$$

Ulterior, au apărut metodele fermentative, metoda lui Weizmann (1925) de fermentație a amidonului cu *Baccillus macerans* din care se obținea un amestec de alcool *n*-butilic : acetonă : alcool etilic în raport 56 : 32 : 12, înlocuită apoi cu fermentația melasei cu *Baccillus acetobutyllicus* în care se obținea un amestec de alcool *n*-butilic și acetonă în raport de 3 : 1.

A. se mai formează și prin adiția de apă la propină sau la izomerul ei alena :

$$\left.\begin{matrix} CH_3C{\equiv}CH \\ CH_2{=}C{=}CH_2 \end{matrix}\right\} + H_2O \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2SO_4} [H_3C{-}C(OH){=}CH_2] \longrightarrow CH_3COCH_3$$

Metodele moderne de fabricare a **a.** utilizează ca materii prime propena, acidul acetic sau acetilena. Prin adiția de apă la propenă se formează alcoolul izopropilic, care fie se dehidrogenează la 300°C pe catalizator de cupru sau plumb, fie se oxidează la 200°C pe catalizator de cupru, argint sau diverși oxizi metalici. Dezavantajul procedeului de oxidare este exotermicitatea reacției care devine mai greu de controlat :

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + H_2O \rightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3CHOHCH_3 \begin{cases} \xrightarrow[300°C]{} CH_3COCH_3 + H_2 \\ \xrightarrow[200°C]{+O_2} CH_3COCH_3 + H_2O \end{cases}$$

Alte procedee se bazează pe descompunerea catalitică a acidului acetic, trecînd vaporii de acid peste diverși catalizatori de carbonat de calciu sau oxizi de ceriu, calciu, bariu, mangan, aluminiu, toriu, uraniu, zinc sau fier.

$$2\,CH_3COOH \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$$

A. se mai prepară într-o singură fază direct din acetilenă și vapori de apă trecuți peste un catalizator de oxizi de fier și zinc la 470°C :

$$2\,C_2H_2 + 3\,H_2O \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + 2H_2$$

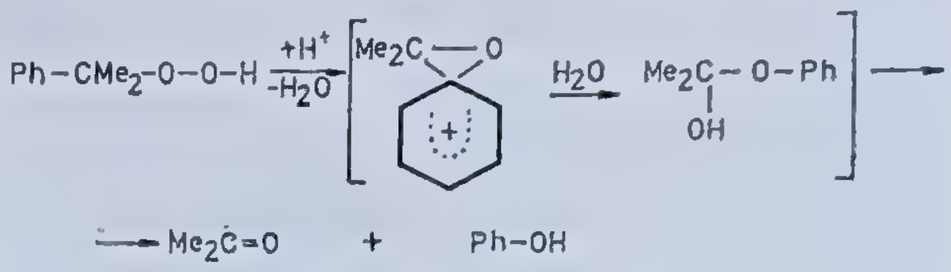
Cel mai răspîndit procedeu industrial (Hock 1944) utilizează ca materie primă benzen și propenă ; ele dau izopropilbenzenul (cumenul) care se autoxidează la hidroperoxid de cumen și apoi se descompune în fenol și acetonă :

$$C_6H_6 + CH_2{=}CHCH_3 \xrightarrow[(H^+)]{} PhCHMe_2 \xrightarrow[100°]{+O_2}$$

$$\longrightarrow PhCMe_2{-}OOH \xrightarrow[dil.]{H_2SO_4} PhOH + CH_3COCH_3$$

La noi în țară acest procedeu se aplică în două variante : cumenul se poate obține (1) în cataliză omogenă prin contactarea benzenului lichid conținînd clorură de aluminiu anhidră drept catalizator, cu un amestec de propan și propenă la 100—110°C (sub o presiune corespunzătoare conținutului de propenă) pînă la un raport molar benzen : propenă de 3 : 1 ; (2) în procedeul mai nou, din benzen și propenă în raport molar 7 : 1 trecute la 210—220°C peste un catalizator eterogen de acid polifosforic pe suport de kieselgur la o presiune de 35 atm. În acest ultim caz, conversia propenei este de 92% (propena reacționată față de cea introdusă), iar randamentul în cumen față de propena introdusă este de 85%. Se lucrează cu exces de benzen (care se recirculează) pentru a evita polialchilarea.

Hidroperoxidul de cumen se formează prin autoxidarea cumenului la 100°C, iar ultima etapă este transpoziția cationică a hidroperoxidului, catalizată de acid sulfuric diluat, ducînd la semiacetalul nestabil al acetonei cu fenolul ; acesta se descompune spontan în acetonă și fenol.



A. prezintă toate proprietățile tipice ale cetonelor alifatice, respectiv reacții de adiție la grupa carbonil, reacții de condensare de tip aldolic, crotonic, Claisen etc. **A.** se oxidează greu, nu reacționează cu acidul azotic concentrat. Dizolvă permanganatul de potasiu, fiind solvent în oxidări. Cu permanganatul de potasiu în mediu alcalin sau cu acidul cromic se transformă în acid acetic, dioxid de carbon și apă.

A. este o materie primă importantă pentru prepararea diacetonalcoolului, oxidului de mezitil, cetenei, acidului metacrilic și a metacrilatului de metil, acetilacetonei, izobutil metil cetonei, anhidridei acetice, izoforonei etc.

Principala utilizare a **a.** este ca solvent, în special pentru acetatul și nitratul de celuloză și pentru acetilenă.

V. și *Acetică, anhidridă~*, *Acetilacetonă*, *Cetenă*, *Celone*, *Condensare aldolică*, *Condensare Claisen*, *Condensare crotonică*, *Diaceton alcool*, *Izobutil metil cetonă*, *Oxid de mezitil*.

ACETONITRIL (etanonitril, cianură de vinil), CH_3CN, masa mol. 41, lichid incolor, cu miros specific, p.t. —41 ... —44°, p.f. 82°, d_4^{20} 0,7828, $n_D^{16,5}$ 1,34596, miscibil cu apa, metanolul, etanolul, tetraclorura de carbon, eterul etilic, acetona, acetatul de etil ; cu apa formează un azeotrop cu p.f. 76°, care conține 84% acetonitril.

A. se găsește în fracțiunea de ulei ușor (p.f. 80—170°) de la distilarea gudroanelor cărbunilor de pămînt. Metoda uzuală de fabricare este prin deshidratarea acetamidei la 200° cu pentoxid de fosfor :

$$CH_3CONH_2 \xrightarrow[200°]{P_2O_5} CH_3CN + H_2O$$

sau prin reacția directă a acidului acetic cu amoniac pe catalizator de oxid de aluminiu :

$$CH_3COOH + NH_3 \xrightarrow[300-400°]{Al_2O_3} CH_3CN + 2H_2O$$

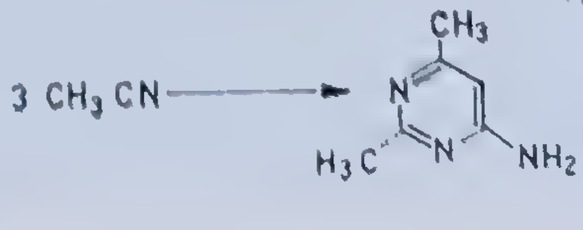
A. se mai poate obține prin tratarea sulfatului de dimetil cu o cianură alcalină :

$$(CH_3O)_2SO_2 + 2\,NaCN \longrightarrow 2\,CH_3CN + Na_2SO_4$$

Pe lîngă proprietățile uzuale ale nitrililor, **a.** suferă reacții de autocondensare : prin dimerizare formează nitril iminoacetilacetic :

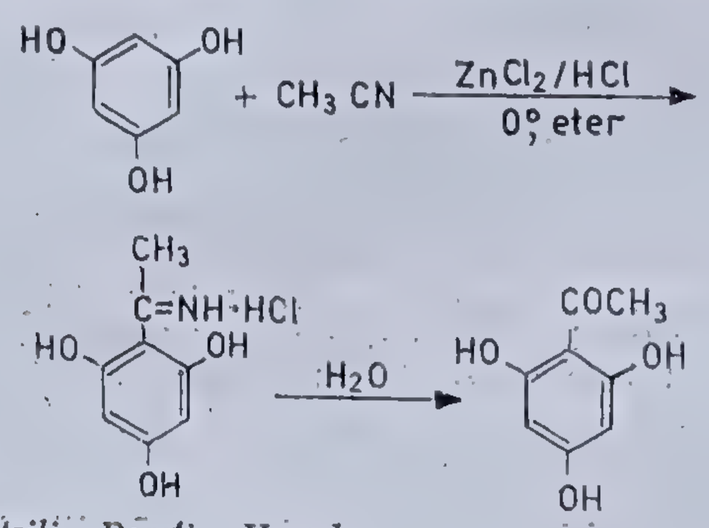
$$2\,CH_3CN \longrightarrow HN{=}CMe{-}CH_2{-}CN$$

iar prin trimerizare rezultă 6-amino-2,4-dimetilpirimidină



A. este un solvent excelent, cu polaritate mare (moment de dipol 3,51 D și constantă dielectrică 38,8), favorizează reacțiile ionice, fiind un bun dizolvant pentru numeroase săruri anorganice folosite drept catalizatori. Este unul din solvenții preferați în cromatografia lichidă de înaltă presiune. A. se utilizează în procedeele de extracție a acizilor grași deoarece, la fiecare acid, există o temperatură limită caracteristică peste care este miscibil cu a. și sub care solubilitatea devine brusc foarte scăzută. Așadar, prin răcirea lentă a unei soluții de acizi grași în a., se poate realiza o fracționare satisfăcătoare. Totodată, prin dizolvarea în a. acizii grași se pot extrage din uleiurile animale și vegetale care sînt relativ insolubile chiar la temperaturi ridicate.

A. se mai folosește la dizolvarea substanțelor polare și colorate din fracțiunile de hidrocarburi petroliere, care sînt relativ puțin solubile în acest solvent. A. mai este utilizat ca materie primă la fabricarea unor produși ca acidul 1-naftilacetic, vitamina B_1 etc. A. reacționează cu fenolii polihidroxilici în prezență de acid clorhidric și clorură de zinc anhidră, formînd polihidroxiacetofenone, intermediari în sinteza de flavone (reacția Hoesch):



V. și *Nitrili, Reacția Hoesch.*

ACID ANTIMONIC v. STIBIU.

ACID ARSENIC v. ARSEN.

ACID ARSENIOS v. ARSEN.

ACID AZOTHIDRIC v. AZOT.

ACID AZOTIC, HNO_3, masa mol. 63,02, lichid incolor, p.f. 84,1°C, se solidifică la −41,65°C sub forma unor cristale albe ca zăpada, *d* 1,50, este solubil în apă în orice proporție, formînd un amestec azeotrop cu 69,2% HNO_3; în concentrație de 96—98% (*acid azotic fumans*), fumegă în aer și prezintă o culoare galbenă din cauza hipoazotidei. Moleculele de HNO_3, în stare gazoasă, au o structură plană, cu unghiul ONO egal cu 130°, care poate fi descrisă ca un hibrid de rezonanță între două structuri limită (fig. 1). Legăturile N—O sînt mai scurte (0,124 nm) decît legăturile N—O—H (0,145 nm). În stare lichidă, moleculele de HNO_3 se asociază prin legături de hidrogen, iar în stare solidă formează rețele moleculare monoclinice, în care, de asemenea, se stabilesc legături de hidrogen.

Fig. 1. Structura acidului azotic.

Ionul NO_3^-, izoelectronic cu CO_3^{2-}, are structură plană, trigonală și simetrică, cuprinzînd unghiuri de 120° între covalențele realizate prin hibridizare de tip sp^2 (fig. 2). Totodată

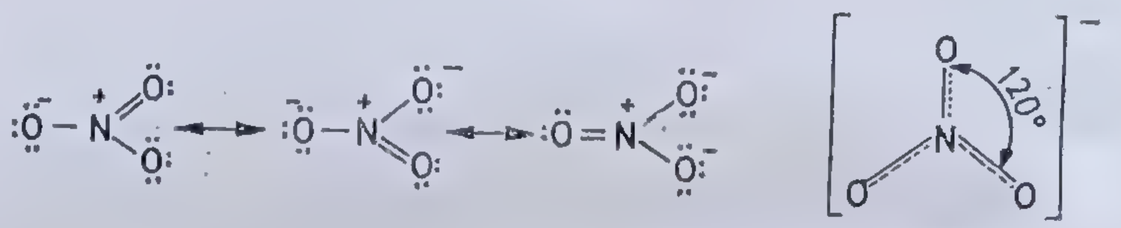


Fig. 2. Structura ionului NO_3^-.

pe lîngă cele trei legături σ se formează și o legătură suplimentară π(*pp*), care se delocalizează pe toate legăturile N—O. **A.a.** este un compus exoterm și un monoacid puternic, cu tendința de a se descompune în NO_2, NO, O_2 și apă, fapt pentru care se îngălbenește repede. Prin deshidratare, se descompune cu formare de N_2O_5. În stare pură, este anhidru, poate disocia prin autoionizare:

$$2\,HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + NO_3^-\,;\ K = 1 \cdot 10^2$$

Din punct de vedere chimic, este un agent oxidant. Soluțiile de HNO_3 concentrat au următoarele proprietăți: oxidează puternic nemetalele (S, P, As) transformîndu-le în oxoacizii corespunzători; oxidează metalele cu degajare de monoxid de azot; pasivizează unele metale cum sînt fierul, cromul, aluminiul, cobaltul și altele; transformă oxizii inferiori în oxizi superiori; oxidează puternic substanțele organice cu mare degajare de căldură, uneori reacția fiind însoțită de explozie. Produșii de reacție cu oxizii bazici, cu bazele și cu sărurile unor oxoacizi se numesc *azotați*, $M(NO_3)_n$; $n = 1—4$. Un amestec format dintr-o parte HNO_3 și trei părți HCl, denumit *apă regală*, acționează oxidant asupra metalelor pe baza *clorurii de nitrozil* ClNO și a clorului degajat:

$$HNO_3 + 3\,HCl = ClNO + Cl_2 + 2H_2O$$

A.a. concentrat se mai numeşte apă tare. **A.a.** se întrebuinţează în cantităţi foarte mari la fabricarea îngrăşămintelor minerale, a coloranţilor, a nitroderivaţilor, a substanţelor explozive etc. În cantităţi apreciabile este consumat la fabricarea acidului sulfuric după metoda oxizilor de azot. Sărurile sale sînt folosite ca îngrăşăminte, în special azotatul de amoniu. **A.a.** are o largă aplicare şi la fabricarea mătăsii artificiale, a maselor plastice, a nitrolacurilor, a peliculelor cinematografice şi a altor produse importante.

Procedee industriale de fabricare a HNO_3. *Procedeul J. R. Glauber* (1658), cel mai vechi procedeu de obţinere a HNO_3, constă din tratarea salpetrului natural cu acid sulfuric în retorte de fontă. Pe această cale, în prezent se produc numai 5—10% din întreaga cantitate de HNO_3 la scară mondială, aceste procedee fiind înlocuite cu cele de sinteză fie prin arderea aerului în arc electric, fie prin oxidarea amoniacului, iar oxizii obţinuţi se absorb în apă. *Procedeul C. Birkeland şi S. Eyde* (1904) arde aerul într-un cuptor electric construit din material refractar, într-un arc electric, la o diferenţă de potenţial de 5 000 V (600—800 A), care realizează temperaturi cuprinse între 3 000—3 200°C. Monoxidul de azot rezultat prin combinarea oxigenului şi azotului din aer se oxidează la dioxid de azot, care se absoarbe în apă, cu ajutorul unor turnuri de granit în care apa circulă în contracurent, rezultînd HNO_3 de concentraţie 55%. Principala deficienţă a procedeului este consumul mare de energie electrică. În prezent, HNO_3 se fabrică prin procedee indirecte, pe baza oxidării catalitice a amoniacului în prezenţă de catalizatori de platină, conform *procedeelor W. Ostwald* (1901), *W. Ostwald* şi *R. Bauer* (1902). *Procedeul BASF* înlocuieşte catalizatorul de platină cu unul pe bază de oxid de fier (III) activat cu oxizi de crom şi bismut. Industrial se obţine fie HNO_3 diluat cu o concentraţie de 50—60%, fie HNO_3 concentrat de 96—98%. Aceste procedee tehnologice cuprind următoarele etape : sinteza oxizilor de azot prin oxidarea catalitică a amoniacului, oxidarea monoxidului de azot la dioxid şi absorbţia dioxidului de azot, respectiv a dimerului în apă. *Sinteza oxizilor de azot prin oxidarea catalitică a amoniacului*, în funcţie de tipul catalizatorului şi de presiune, se realizează la temperaturi cuprinse între 700—900°C şi are loc pe baza reacţiei :

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,NO + 6\,H_2O\,;\ \Delta H = -581{,}95\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Reacţia se produce cu viteză mare, transformarea amoniacului la 750°C fiind aproape de 100%, iar căldura degajată menţine catalizatorul incandescent :

$$K_p = \frac{(p_{NH_3})^4 \cdot (p_{O_2})^5}{(p_{NO})^4 \cdot (p_{H_2O})^6} = 10^{-60}$$

Deşi în general prin creşterea temperaturii şi a presiunii se măreşte viteza de reacţie, respectiv de oxidare a amoniacului, acestea trebuie alese în mod corespunzător. Astfel, prin ridicarea temperaturii peste optim poate scădea randamentul în oxid, din cauza disocierii termice a amoniacului şi a producerii unor reacţii secundare cu formare de azot sau oxid de diazot, care determină un consum neproductiv de amoniac :

$$4\,NH_3 + 4\,O_2 \longrightarrow 2\,N_2O + 6\,H_2O\,;$$

$$\Delta H = -988{,}07\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,N_2 + 6\,H_2O\,;$$

$$\Delta H = -1\,269\ kJ \cdot mol^{-1}$$

De aceea în cazul catalizatorilor de platină, temperatura optimă la presiunea atmosferică este de 800°C, iar la presiune mai ridicată, 900°C, cînd timpul de contact se reduce considerabil. Utilizarea unor catalizatori mai puţin activi, care nu conţin platină, cu un timp de contact de zeci de ori mai mare, reclamă scăderea temperaturii la 700—750°C. Creşterea presiunii, de asemenea, măreşte viteza de oxidare a amoniacului, îmbunătăţind productivitatea catalizatorului. Ea are şi o serie de dezavantaje, cum sînt : antrenarea considerabilă a particulelor de catalizator de către gaze, mărind costul produsului mai ales în cazul utilizării platinei, şi necesitatea de a mări grosimea pereţilor aparaturii pentru a rezista la presiuni ridicate, fapt care duce la mărirea investiţiei. Din aceste motive, oxidarea catalitică a amoniacului se realizează de obicei la presiunea atmosferică sau între 2—10 at. Deşi, teoretic, pentru un mol de amoniac se consumă 1,25 moli de oxigen, pentru a mări randamentul în oxid de azot, care în aceste condiţii nu depăşeşte 65%, în practică se utilizează un raport $O_2 : NH_3 = 1{,}8—2$, care corespunde la (9,5—10,5% NH_3 în aer). Amestecul aer-amoniac trebuie menţinut sub limitele de explozie (16—27% NH_3). Cele mai rapide reacţii catalitice cunoscute se realizează în prezenţa catalizatorilor de platină, care sînt foarte reactivi. În realitate, ei sînt aliaje de platină cu 4% Pd şi 3% Rh, confecţionaţi din sîrmă subţire cu diametrul de 0,06—0,09 mm, sub formă de site, cu cca 1 000 ochiuri pe 1 cm^2, care se dispun în reactorul catalitic (fig. 3) sub formă de pachete. Astfel de

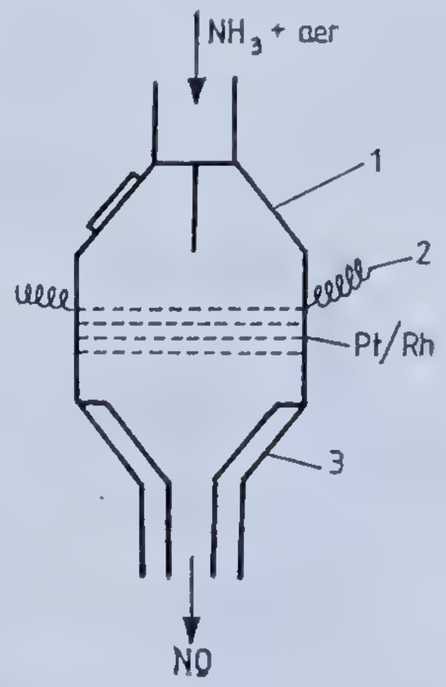


Fig. 3. Sobă de contact pentru oxidarea amoniacului : 1 — perete metalic ; 2 — încălzirea catalizatorului ; 3 — perete din material ceramic.

catalizatori pot oxida în 24 ore, la presiunea atmosferică, pînă la 600 kg NH_3/m^2 de catalizator, randamentul crescînd la 3 000 kg NH_3/m^2 la 8 atmosfere. Pierderile de platină, de la 0,04—0,06 g/t HNO_3, ajung la 0,3—0,4 g/t HNO_3 la presiune ridicată. După cum se constată, chiar în condiţiile recuperării unei părţi din platină, consumul de platină influenţează în mod substanţial structura costurilor la sinteza HNO_3. Capacitatea de producţie a catalizatorului depinde de conţinutul în impurităţi dăunătoare (PH_3, H_2S, acetilenă, ulei mineral şi altele), care otrăvesc catalizatorul micşorînd brusc capacitatea lui de producţie. Deoarece praful scade considerabil activitatea catalizatorului, trebuie făcută o purificare riguroasă a aerului şi amoniacului pentru eliminarea tuturor impurităţilor.

Oxidarea oxidului la dioxid de azot are loc cu oxigenul din aer, pe baza reacţiei reversibile :

$$2\,NO + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO_2\,;\ \Delta H = -113{,}46\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Procesul este însoţit de o micşorare de volum şi degajare de căldură. Coborînd temperatura şi mărind presiunea, echilibrul va fi deplasat spre dreapta, mărind randamentul de formare a dioxidului de azot. Deoarece temperatura optimă este de cca 100°C, amestecul gazos care iese din reactorul de con-

tact trebuie răcit sub 100°C spre a evita descompunerea dioxidului de azot. La presiune atmosferică, gradul de oxidare este de numai 92—93% şi el poate ajunge la 98—99% la presiune ridicată.

Absorbţia dioxidului de azot în apă poate fi exprimată de reacţia globală :

$$3\ NO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\ HNO_3 + NO;\quad \Delta H = -136{,}06\ kJ \cdot mol^{-1}$$

care ţine cont atît de absorbţia monomerului cît şi a dimerului, fiind un proces tipic de chemosorbţie în sistem gaz-lichid. Oxizii de azot rămaşi sînt captaţi într-o soluţie de carbonat de sodiu. Absorbţia dioxidului de azot în apă fiind reversibilă, echilibrul depinde de concentraţia **a.a.**, de presiune şi de temperatură. **A.a.** diluat absoarbe complet dioxidul de azot, cu degajarea simultană a oxidului de azot, în timp ce **a.a.** concentrat, chiar în prezenţa unei cantităţi mici de oxid de azot, încetează de a absorbi dioxid de azot. La presiunea atmosferică nu se poate obţine **a.a.** care să conţină mai mult de 50—52% HNO_3, în timp ce la presiunea de 6—8 at se obţine **a.a.** de 60—62%. Procesul de absorbţie este de obicei condus la 15—20°C.

Fabricarea HNO_3 diluat se realizează industrial prin trei tipuri de procedee : la presiune atmosferică şi care dau acid azotic de 49—50%, la presiune ridicată (8 at), care dau acid azotic de 60—62%, şi procedee combinate, în care oxidarea amoniacului se face la presiune atmosferică, iar oxidarea NO şi absorbţia NO_2 în apă, la presiune ridicată. În figura 4 se dă schema tehnologică a unei instalaţii la presiune atmosferică. Procedeul prezintă avantajul că foloseşte compresoare de construcţie obişnuită, lucrează în condiţii economice de transfer de energie şi furnizează **a.a.** de concentraţie superioară, cu o productivitate specifică ridicată. Consumul de amoniac este de 0,3 t/1 t HNO_3, iar de platină, 0,06—0,07g/t. Deoarece HNO_3 nu se poate concentra prin distilare mai mult de 68,4% (amestec azeotrop), se utilizează distilarea în prezenţa unei substanţe deshidratante cum este acidul sulfuric concentrat. Operaţia se efectuează în coloane de ferosiliciu cu discuri, înzestrate cu clopote şi ţevi de preaplin. Se obţine astfel HNO_3 de concentraţie 96—98%. În ţara noastră, HNO_3 se obţine în cadrul combinatelor chimice de la Făgăraş, Victoria, Piatra Neamţ, Tîrgu Mureş, Craiova, Turnu Măgurele, Slobozia şi Arad. *Fabricarea HNO_3 concentrat* nu se poate obţine prin absorbţia simplă a dioxidului de azot. Pentru obţinerea HNO_3 98—99% se lichefiază în prealabil oxizii de azot şi apoi, concomitent cu oxidarea cu oxigen, se absorb în HNO_3 diluat la presiune.

$$N_2O_{4(l)} + H_2O_{(l)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)} \longrightarrow 2\ HNO_{3(l)};$$

$$\Delta H = -78{,}71\ kcal \cdot mol^{-1}$$

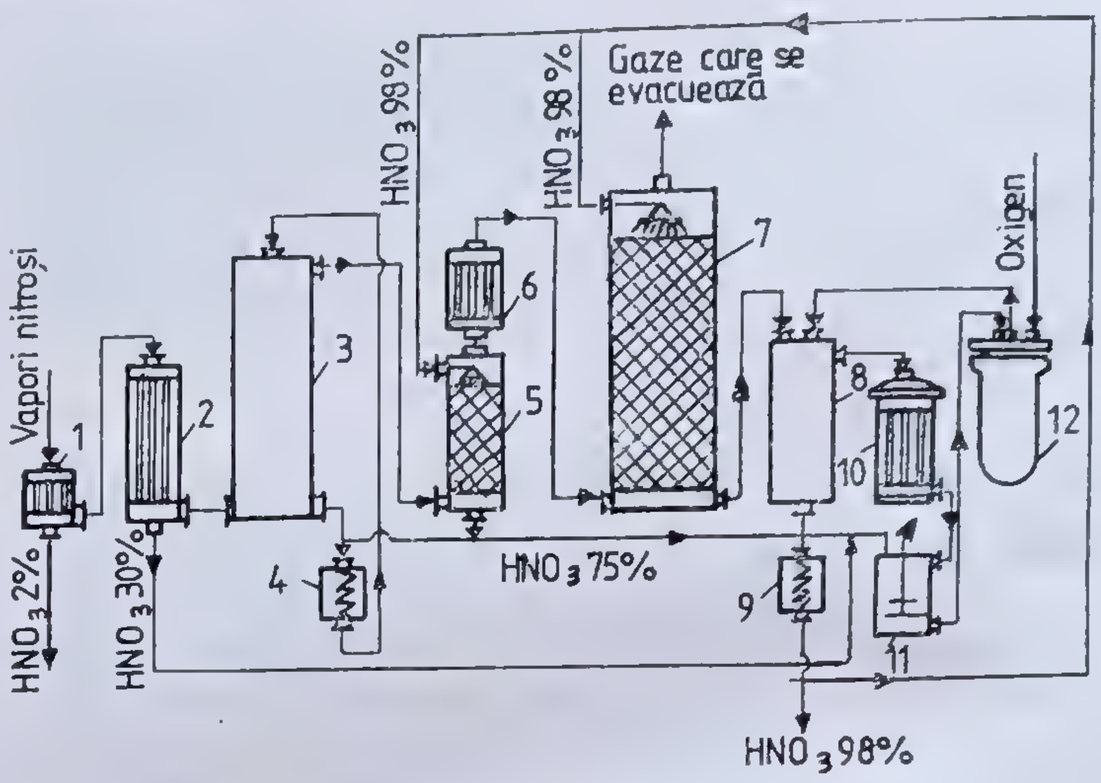


Fig. 5. Schema instalaţiei de fabricare a acidului azotic concentrat; 1 — răcitor cu acţiune rapidă; 2 — răcitor cu apă; 3 — turn de oxidare; 4 — răcitor cu apă; 5 — turn de preoxidare; 6—răcitor cu saramură; 7—turn de absorbţie; 8 — coloană de separare; 9 — răcitor cu apă; 10 — condensator pentru NO_2; 11 — amestecător; 12—autoclavă.

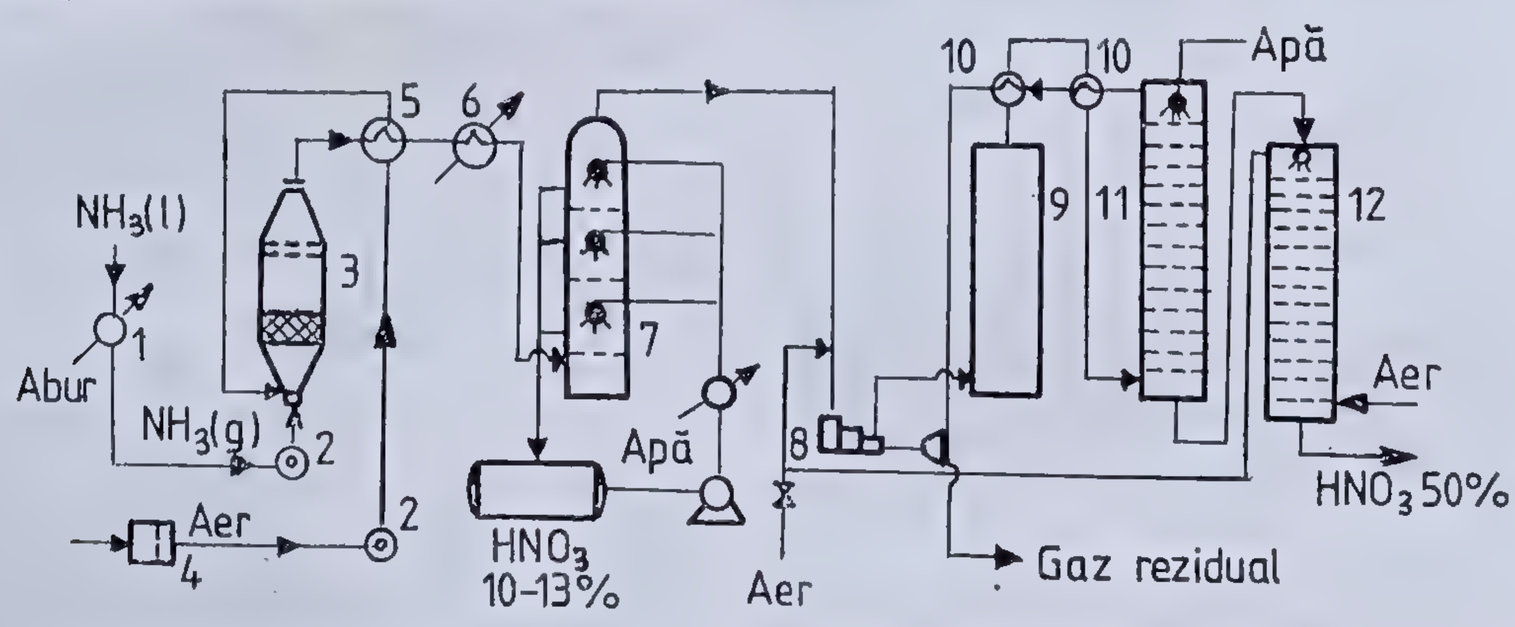


Fig. 4. Schema instalaţiei de fabricare a acidului azotic la presiune atmosferică : 1 — evaporator ; 2 — ventilator ; 3 — reactor de oxidare ; 4 — filtru ; 5 — preîncălzitor ; 6 — generator de abur ; 7 — răcitor ; 8 — compresor ; 9— turn de oxidare ; 10 — schimbător de căldură ; 11 — coloană de absorbţie ; 12 — turn de degazare.

Oxidarea oxidului de azot cu oxigen se efectuează la 50 at, cînd este necesar un timp de reacţie de 2 500 de ori mai mic decît dacă s-ar lucra la presiunea atmosferică. Reacţia se efectuează în autoclave căptuşite cu aluminiu pur, la 70°C. Separarea HNO_3 rezultat de oxizii de azot se face în coloane cu umplutură. Aceste procedee au dezavantajul unor consumuri mai mari de oxigen, energie şi aluminiu de înaltă puritate. Ele se folosesc numai în cazurile în care este absolut necesar un **a.a.** de mare puritate şi de înaltă concentraţie. În R.S. România, se fabrică HNO_3 concentrat la Combinatul Chimic Făgăraş şi în Oraşul Victoria. Transportul **a.a.** diluat 50—60% se face în damigene de sticlă (30—40 l), ambalate în coşuri sau lăzi de lemn, sau în rezervoare de crom-nichel. Acidul concentrat se păstrează şi se transportă în vase de ceramică, în cisterne şi rezervoare de oţel cu crom sau de aluminiu.

Bibl. : Egorov, A. P., Soroşenschi, A. I., Şmanoncov, I. V., *Curs de tehnologia substanţelor minerale*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1952 (trad. din limba rusă); Marcu, Gh., Brezeanu, M., Bâlcă, A., Bojan, C., Cătuneanu, R., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981; Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1972; Părăuşanu, V., *Tehnologii chimice*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982.

ACID AZOTOS v. AZOT.

ACID BORIC v. BOR.

ACID CARBONIC v. CARBONIC, ACID~.

ACID CIANURIC v. CIANURIC, ACID~.

ACID CLORHIDRIC, HCl, masa mol. 36,46, gaz incolor cu miros puternic, iritant, *d* 1,126; fumegă în aer formînd picături hidratate de HCl. Răcit la 10 °C și 40 at se condensează transformîndu-se într-un lichid incolor, p.f. −84,9 °C iar p.t. −114,8 °C. În stare solidă se prezintă sub forma unei mase de culoare albă, cristalizată într-o rețea cubică moleculară, în care moleculele sînt unite prin legături de hidrogen. În stare de gaz și lichid, moleculele nu sînt asociate prin astfel de legături, în schimb prezintă caracter homeopolar. Lichidul are o conductibilitate aproape nulă, iar gazul se dizolvă foarte bine în apă (503 volume HCl/1 volum apă), precum și în dizolvanți organici (alcool, eter etc.), reacția de dizolvare fiind exotermă. În soluție apoasă, HCl este un electrolit puternic, total ionizat în orice concentrație, o soluție saturată de HCl la 15 °C avînd *d* 1,231 și o concentrație 43,4% HCl. Formează un amestec azeotrop care conține 20,24% HCl și distilă la 110 °C. Soluțiile de HCl separă prin răcire cristalohidrați de forma $HCl \cdot nH_2O$; $n = 1, 2, 3, 6$. Legătura H—Cl este puternic covalentă, tăria ei fiind destul de mare, fapt ce determină un grad scăzut de disociere: 0,4% (1 700 °C) și 1,3% (2 500 °C). În stare anhidră nu reacționează decît cu metalele cu potențiale de oxidare mari, uneori la cald. De aceea în stare uscată poate fi conservat și transportat în cilindri de oțel. În soluție apoasă reacționează cu majoritatea metalelor cu degajare de hidrogen, cu excepția celor situate după hidrogen în seria tensiunilor, și transformă oxizii, carbonații și hidroxizii metalelor în *cloruri* MCl_n; $n = 1-8$. Are proprietăți reducătoare, dioxizii de plumb și mangan fiind transformați în dihalogenurile corespunzătoare, iar ionul de clor, oxidat la clor elementar. **A.c.** gazos are acțiune corozivă asupra căilor respiratorii, mai slabă decît clorul. **A. c.** prezent în sucul gastric transformă pepsina, o enzimă care contribuie la digestie, într-o formă activă. El distruge bacteriile de putrefacție și cele patogene care pătrund în stomac. Este unul dintre acizii cei mai utilizați în laborator și în industrie, la fabricarea clorurilor, cum sînt cele de Zn, Ba, NH_4 etc., a coloranților, la purificarea negrului de fum, la extragerea fosfaților din oase, în diferite industrii organice, la saponificarea grăsimilor și uleiurilor, fabricarea alcoolului prin hidroliză și a glucozei din amidon, în industria zahărului, la tăbăcirea și vopsirea pieilor, în industria textilă, în procese metalurgice, în galvanoplastie etc. **A.c.** lichid se întrebuințează la clorurarea diferiților compuși organici, la fabricarea clorurii de etil, a clorurii de vinil (a rășinilor vinilice), a etilenclorhidrinei, a camforului sintetic etc.

Metode de preparare. În țările care nu dispun de zăcăminte naturale de sulfat de sodiu încă se mai utilizează *procedeul J. R. Glauber*, care, deși furnizează soluții diluate cu 28—32% HCl, produce și o cantitate de sulfat de sodiu ca produs secundar. Procedeul se bazează pe tratarea clorurii de sodiu cu acid sulfuric 92—93%, cînd au loc următoarele reacții endoterme:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl;$$

$$\Delta H = -66{,}15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl;$$

$$\Delta H = -97{,}96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Peste 500 °C, reacția este totală. Procedeul se realizează în cuptoare mecanice sau rotative, tubulare, într-o singură etapă. HCl gazos se purifică în „turnurile calde" construite din gresie și apoi se trece în vase de absorbție aranjate în trepte sau în formă de S, răcite pe dinafară cu apă, în care HCl gazos se absoarbe în apă, rezultînd soluții diluate de maximum 28—31% HCl. Pentru producerea unei tone de soluție de HCl 27,5% se consumă 0,47—0,53 t NaCl, 0,40—0,42 t H_2SO_4 93% și combustibil 7 000 kcal/kg.

Sinteza HCl din elemente s-a dezvoltat pe scară largă în ultimele decenii. Ea folosește hidrogenul și clorul rezultate la electroliza soluțiilor de clorură de sodiu și are avantajul că poate furniza HCl aproape 100%, pur și fără a consuma acid sulfuric. Reacția de sinteză este o reacție reversibilă și exotermă, fără schimbare de volum:

$$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2\ HCl; \quad \Delta H = -184{,}21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Reacția este inițiată de acțiunea luminii și catalizată de urme de apă, deoarece clorul și hidrogenul absorbit anhidru nu reacționează. Deoarece reacția are loc cu multă violență, iar amestecul de clor și hidrogen prezintă pericol de explozie, sînt necesare precauții speciale. În instalațiile industriale se arde liniștit, fără explozie, hidrogenul, în curent de clor. În realitate, reacția este o reacție fotochimică în lanț:

$$Cl_2 + h\nu = 2\ Cl$$

$$H_2 + Cl = HCl + H$$

$$H + Cl_2 = HCl + Cl \text{ etc}$$

Sobele de sinteză a HCl sînt formate din camere goale din cărămidă, căptușite cu cărămidă refractară, lungi de 2,16 m și late de 0,61 m (fig. 1), în care se află montat la partea inferioară arzătorul. Acesta este format din două tuburi concentrice de cuarț sau oțel, prin care se aduc gazele sub presiune: hidrogenul prin tubul central unde arde în atmosfera creată de clorul adus prin tubul exterior. Gazele care ard în arzător formează o flacără lungă, a cărei temperatură scade în lungul sobei de la 1800—2 000 °C pînă la 800—1200 °C. Astfel de sobă cu volumul de 0,94 m³ dă o productivitate de 3,5—7,5 t HCl/24 ore. **A.c.** gazos format se răcește, apoi se trece prin coloanele de absorbție, unde se dizolvă în apă, rezultînd soluții saturate cu 36% HCl (fig. 2). Pe această cale se prepară HCl la uzinele chimice din Turda, Combinatul chimic din Tîrnăveni Borzești și altele. **A.c.** se păstrează și se trans-

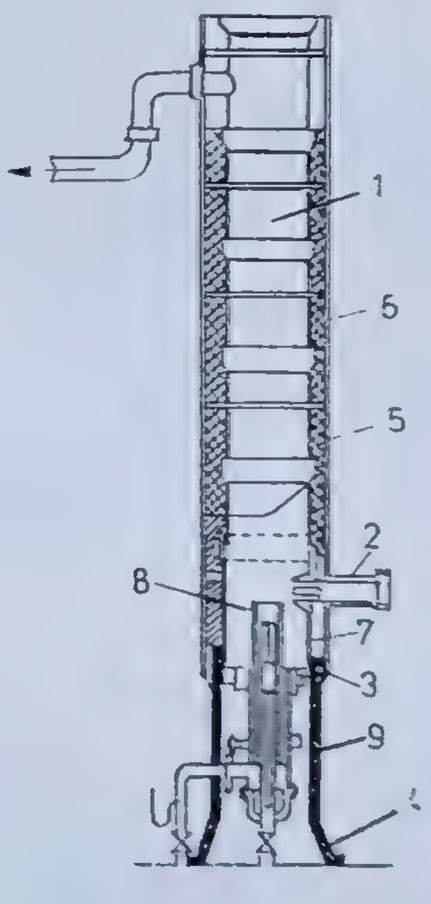


Fig. 1. Soba de sinteză a acidului clorhidric: 1 — tub de cuarț; 2 — vizor; 3 — cutie cilindrică; 4 — suport; 5 — plasă de sîrmă; 6 — manta; 7 — arzător; 8, 9 — tuburi de cuarț.

portă în damigene de sticlă (30–40 l) astupate cu dopuri de argilă și protejate de coșuri împletite. De asemenea se transportă în cisterne metalice cauciucate sau în cisterne de oțel antiacid.

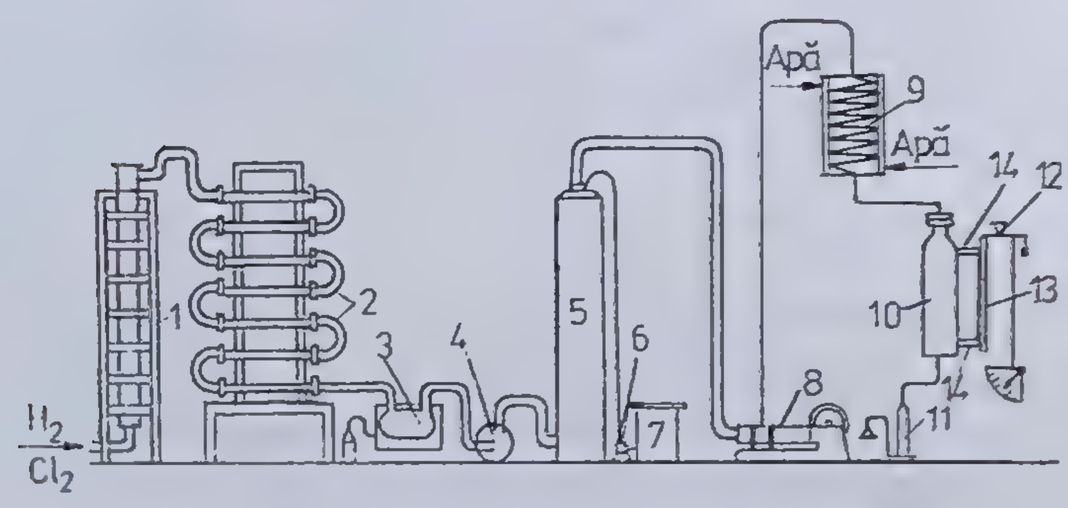


Fig. 2. Schema instalației de sinteză a acidului clorhidric: 1 — cuptor; 2 — răcitor; 3 — separator; 4 — ventilator; 5 — turn de uscare; 6 — pompă; 7 — rezervor; 8 — compresor; 9 — răcitor; 10 — rezervor; 11 — butelie de oțel; 12 — indicator de nivel; 13 — tub de nivel; 14 — țeavă de legătură.

Bibl.: Marcu, Gh., Brezeanu, M., Bâtcă, A., Bejan, C., Cătuneanu R., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981; Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, II, Ed. Tehnică, București, 1972, Pozin, M. E., *Tehnologia sărurilor minerale*, Ed. Tehnică, București, 1953 (trad. din limba rusă).

ACID FLUORHIDRIC v. FLUOR.

ACID FOSFORIC, H_3PO_4, masa mol. 98,00, cristale ortorombice, incolore, *d* 1,88, delicvescente, p.t. 42,3 °C cînd trec într-un lichid cu conductibilitate foarte mare. Are structură tetraedrică, lungimea legăturilor P—O este de 0,156 nm, O—H de 0,100 nm și unghiul O—P—O de 111°. În soluții pure diluate sau concentrate, precum și în stare cristalină sau în hidrații săi, H_3PO_4 este constituit din grupe tetraedrice PO_4, unite între ele prin legături de hidrogen. Se dizolvă în apă în orice proporție, ionizînd în trei trepte succesive, prima corespunzînd unui acid tare, a doua unui acid mijlociu, iar ultima unui acid foarte slab, în ansamblu fiind un acid de tărie medie:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- ; \quad K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} ; \quad K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} ; \quad K_3 = 1,4 \cdot 10^{-12}$$

Fiind puțin volatil, el poate deplasa acizii azotic și clorhidric din sărurile lor. Încălzind H_3PO_4 între 200–300 °C, prin eliminare de apă se transformă cu multă ușurință în *acid difosforic*, $H_4P_2O_7$

$$2\ H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$$

iar la temperaturi ridicate (350 °C) trece treptat în *acid metafosforic*, $(HPO_3)_n$, un compus cu aspect sticlos, delicvescent, foarte ușor solubil în apă:

$$n\ H_3PO_4 \xrightleftharpoons{350°C} (HPO_3)_n + n\ H_2O$$

Sărurile sale denumite ortofosfați se clasifică în: *dihidrogenofosfați* (ortofosfați primari), $M^IH_2PO_4$; *hidrogenofosfați* (ortofosfați secundari), $M^I_2HPO_4$ și *ortofosfați neutri* (terțiari) $M^I_3PO_4$. Acidul fosforic are numeroase întrebuințări în industria chimică, în special la fabricarea îngrășămintelor, a unor medicamente, detergenți, în sinteze organice, în ceramică (smalțuri), în industria textilă (mordant), în construcția de mașini (procese de fosfatare) etc. Sin. *acid ortofosforic*.

Preparare. În stare pură comercială, H_3PO_4 se obține prin metoda termică cu o treaptă sau cu două trepte prin arderea fosforului sau a gazelor care conțin fosfor, iar anhidrida formată se hidratează conform ecuației:

$$P_4O_{10} + 6\ H_2O \rightleftharpoons 4\ H_3PO_4$$

În fig. 1 se dă schema de preparare cu două trepte, în care fosforul solid purificat este încărcat într-un cazan încălzit cu abur, pînă la topire. Fosforul topit este condus în camera de ardere construită din cărămidă antiacidă, cu ajutorul unui injector din oțel inox (ca în procesul de ardere a unui combustibil lichid). Produsele de ardere se trimit în două turnuri de stropire, așezate în serie, pentru răcirea gazelor și formarea acidului fosforic 98–99%. *Industrial se prepară H_3PO_4 de extracție* prin tratarea fosfaților naturali măcinați cu acizi minerali (HCl, HNO_3, H_2SO_4). Descompunerea cu acid clorhidric nu este rentabilă. Cea cu acid azotic prezintă avantajul că în final furnizează un amestec de îngrășăminte de fosfor și azot:

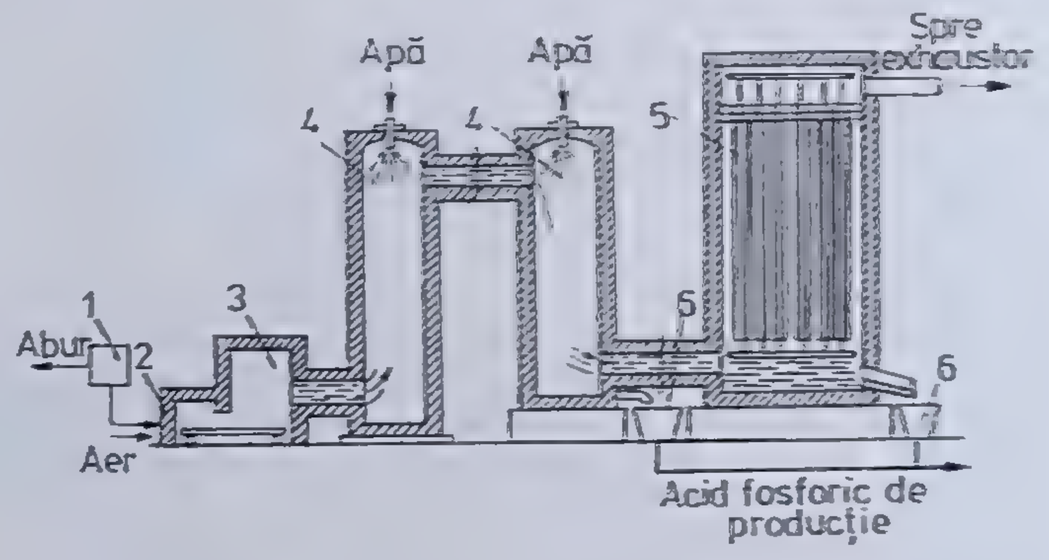


Fig. 1. Schema de fabricare a acidului fosforic prin procedeul termic în două trepte: 1 — cazan pentru încălzire cu abur a fosforului; 2 — injector; 3 — camera pentru arderea fosforului; 4 — turnuri de stropire; 5 — filtru electric pentru depunerea acidului fosforic; 6 — recipiente pentru acid fosforic.

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 10\ HNO_3 = 5\ Ca(NO_3)_2 + 3\ H_3PO_4 + HF$$

Pentru o tonă de P_2O_5 cu randament 97% se consumă 2–6 t apatită, 3,1 t HNO_3 100%. În cazul folosirii acidului sulfuric are loc reacția:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 5\ H_2SO_4 + 10\ H_2O = 3\ H_3PO_4 +$$

$$5\ (CaSO_4 \cdot 2H_2O) + HF$$

Soluția de H_3PO_4 și impuritățile dizolvate în ea se separă de precipitatul de fosfogips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ și o parte apatită) prin filtrare. Extracția H_3PO_4 se face de mai multe ori, cu acid sulfuric 75%, fără întrerupere, într-un sistem de 2–5 aparate de extracție, legate între ele prin tuburi de scurgere și dispuse în serie și în cascadă (fig. 2). Concentrarea H_3PO_4 se face în evaporatoare cu vid, construite din plumb, sau în aparate cu barbotare. La noi în țară, H_3PO_4 se prepară la combinatele chimice de la Năvodari, Turnu Măgurele și Valea Călugărească.

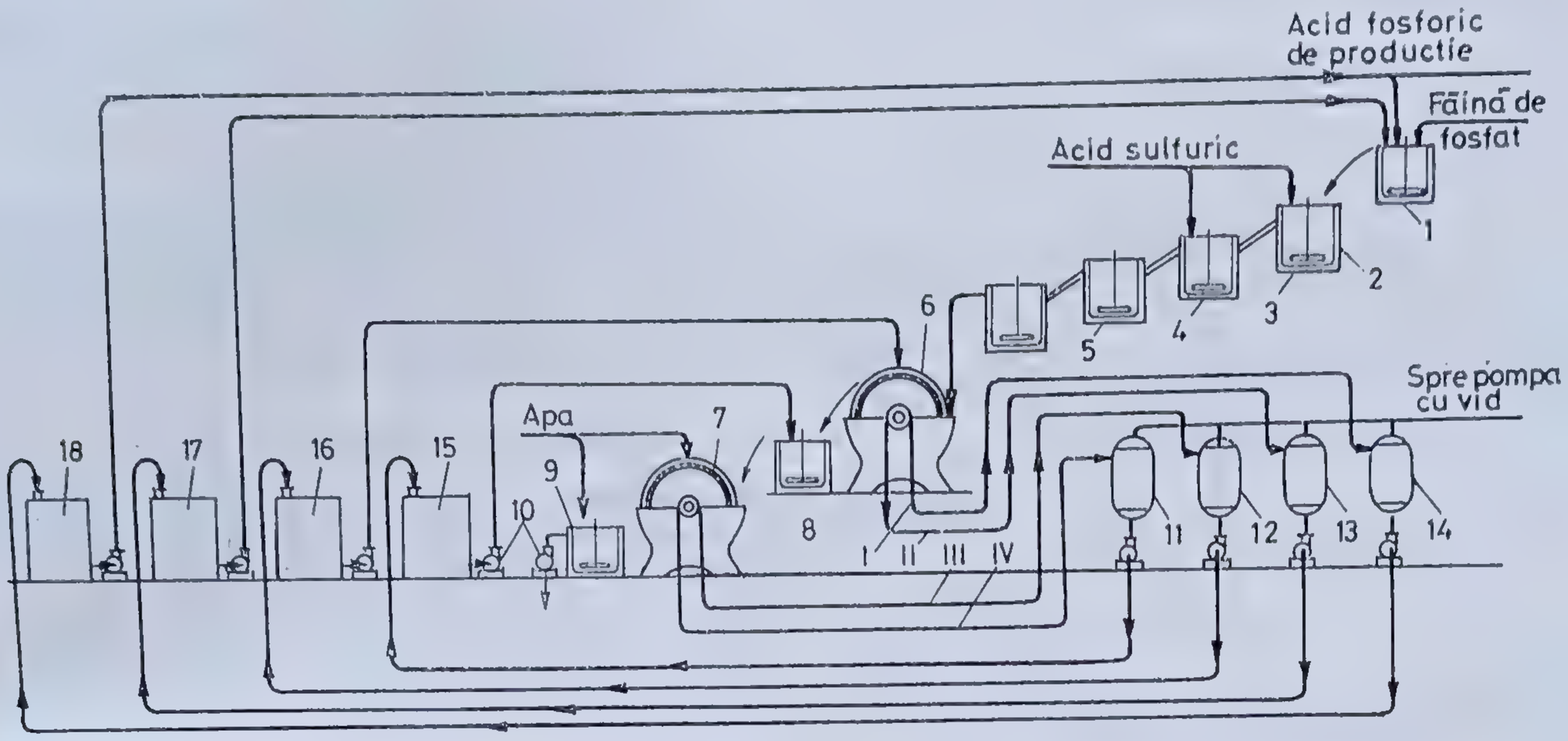


Fig. 2. Schema de fabricare a acidului fosforic de extracție : 1 — amestecător al făinii de fosfați cu soluție de diluare ; 2, 3, 4, 5 — extractoare ; 6, 7 — filtre cu vid cu tobă ; 8, 9 — amestecătoare ; 10 — pompe pentru nămol ; 11, 12, 13, 14 — rezervoare cu vid ; 15, 16, 17, 18 — recipiente pentru filtratele I, II, III, IV.

Bibl. : Egorov, A. P., Sereșevschi, A. I., Smanencov, I. V., *Curs de tehnologia substanțelor minerale*, Ed. Tehnică, București, 1952 (trad. din limba rusă); Marcu, Gh., Brezeanu, M., Bâtcă, A., Bejan, C., Cătuneanu, R., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981 ; Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, II, Ed. Tehnică, București, 1972 ; Pozin, M. E., *Tehnologia sărurilor minerale*, Ed. Tehnică, București, 1953 (trad. din limba rusă).

ACID FULMINIC v. FULMINIC, ACID~.

ACID HIPOFOSFORIC v. FOSFOR.

ACIDIMETRIE ȘI ALCALIMETRIE, totalitatea metodelor volumetrice de analiză bazate pe reacții cu transfer de protoni. Acidimetria este determinarea acizilor prin titrare cu o soluție standard de bază tare. Alcalimetria este determinarea bazelor prin titrare cu o soluție standard de acid tare. În unele tratate cele două definiții sînt inverse. În acidimetrie se folosesc drept soluții standard soluțiile de NaOH sau KOH titrate în prealabil față de un standard primar, ftalatul acid de potasiu, $HKC_8H_4O_4$, cîntărit și dizolvat într-un volum mic de apă distilată. Normalitatea N a soluției astfel standardizate se calculează cu :

$$N = \frac{W}{Q \cdot V}$$

în care W și Q reprezintă cantitatea în miligrame a ftalatului acid de potasiu cîntărit și respectiv masa echivalentă, iar V — volumul în mililitri din soluția de NaOH sau KOH folosit pentru titrarea cantității W.
În alcalimetrie se folosesc drept soluții standard, soluțiile de HCl sau H_2SO_4, titrate în prealabil față de un standard primar, carbonatul de sodiu, Na_2CO_3.
Echilibrul cu transfer de protoni care stă la baza reacțiilor de titrare în acidimetrie și alcalimetrie este :

$$Acid_1 + Bază_2 \rightleftharpoons Bază_1 + Acid_2$$

caracterizat de constanta de echilibru

$$K = \frac{[Bază_1]\ [Acid_2]}{[Acid_1]\ [Bază_2]} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}$$

în care K_{a_1} și K_{a_2} sînt constantele de aciditate ale cuplurilor $Acid_1/Bază_1$ și respectiv $Acid_2/Bază_2$. Pentru ca neutralizarea să fie practic totală, adică de cel puțin 99,9%, condiție impusă în analiza volumetrică, constanta K trebuie să aibă o valoare egală sau mai mare de 10^6. Alegerea bazei cu care se titrează, de exemplu, un acid, trebuie să răspundă deci condiției :

$$pK_{a_2} - pK_{a_1} \geqslant 6$$

La titrarea unui acid tare cu o bază tare, cînd reacția de titrare este :

$$H_3O^+ + HO^- \rightleftharpoons HOH + HOH$$

constantele K_{a_1} și K_{a_2} sînt constantele cuplurilor H_3O^+/HOH și respectiv HO^-/HOH, care au valorile 1 și 10^{-14} și deci condiția, $pK_{a_2} - pK_{a_1} = 14$, este cu prisosință îndeplinită. La titrarea unui acid foarte slab, ca de exemplu acidul fosforic la ultima treaptă, HPO_4^{2-} ($K_a = 10^{-13}$), neutralizarea nu are loc la echivalență decît în proporție de 90%, deoarece $pK_{a_2} - pK_{a_1} = 14 - 12 = 2$. Raportul constantelor de aciditate ale cuplurilor implicate în reacția de titrare influențează în mod însemnat variația *p*H-ului pe parcursul titrării și deci alura curbelor de titrare.
Curba de titrare a unui acid cu o bază sau a unei baze cu un acid este reprezentarea grafică a variației *p*H-ului soluției în funcție de gradul de neutralizare exprimat în procente (n%). Alura curbelor de titrare este diferită în funcție de tăria și concentrația acidului sau bazei care se titrează. Curbele de titrare permit deducerea parametrilor operaționali optimi necesari obținerii unei precizii maxime în acidimetrie și alcalimetrie.
Calculul *p*H-ului soluției care se titrează se face diferențiat, în funcție de natura speciilor chimice existente în această soluție în cele patru etape ale titrării : înainte de începerea titrării, pe parcursul neutralizării, la echivalență, după echivalență.

Titrarea unui acid tare cu o bază tare se bazează pe reacţiile

$$HA + HOH \rightarrow A^- + H_3O^+$$

$$NaOH + HOH \rightarrow Na^+ (HOH) + HO^-$$

$$H_3O^+ + HO^- \rightleftharpoons 2HOH$$

Dacă se titrează un volum V_1 dintr-o soluţie de acid tare HA de concentraţie C cu o soluţie de NaOH de aceeaşi concentraţie, pH-ul soluţiei se calculează în funcţie de gradul de neutralizare n.

Înainte de începerea titrării:

$$pH = \lg [H_3O^+] = -\lg C$$

Pe parcursul neutralizării, concentraţia de acid netitrat fiind

$$[HA]_{netitrat} = \frac{100 - n}{100 + n} \cdot C$$

$$pH = -\lg C + \lg \frac{100 + n}{100 - n}$$

La echivalenţă, în soluţie introducîndu-se cantităţi echivalente din acidul H_3O^+ şi baza HO^-,

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} = \frac{0+14}{2} = 7.$$

După echivalenţă, la un exces de n'% NaOH,

$$[HO^-]_{exces} = \frac{n'}{2V_1 + n'} \cdot C$$

$$pH = 14 + \lg C + \lg \frac{n'}{2V_1 + n'}$$

Curba de titrare, astfel calculată, are alura din fig. 1, în care sînt reprezentate curbele de titrare pentru diferite concentraţii C.

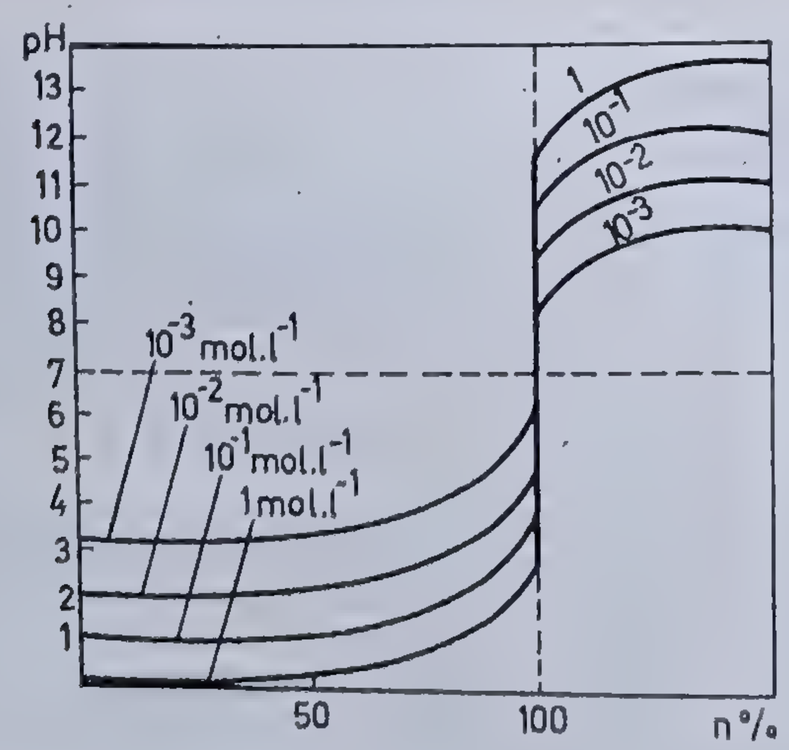


Fig. 1 Curbele de titrare a unui acid tare cu o bază tare la diferite concentraţii.

Curba de titrare a unui acid tare cu o bază tare are următoarele caracteristici: este simetrică în raport cu pH-ul de echivalenţă $pH_e = 7$; pînă la echivalenţă depinde de concentraţia acidului titrat; după echivalenţă depinde de concentraţia bazei cu care se titrează; prezintă un salt mare de pH în jurul echivalenţei.

Curbele de titrare a bazelor tari cu acizi tari se calculează asemănător şi au alura obţinută prin rotirea cu 180° de-a lungul axei pH = 7 a curbelor din fig. 1.

Saltul de pH în jurul echivalenţei permite să se aleagă indicatorul potrivit pentru efectuarea titrării în volumetria chimică şi permite de asemenea să se localizeze punctul de echivalenţă în volumetria instrumentală (v. şi *Analiza volumetrică* şi *Titrarea instrumentală*). Saltul de pH în jurul echivalenţei se calculează cu relaţia:

$$(\Delta pH)_{1=x\%} = (pH)_{n=100+x} - (pH)_{n=100-x}$$

În funcţie de precizia cerută determinării volumetrice, limita x ia valoarea 1% sau 0,1%. În funcţie de concentraţia C a acidului sau bazei titrate, ΔpH ia valorile:

C	ΔpH	
	1=1%	1 = 0,1%
1 mol · l^{-1}	9,40	7,40
10^{-1} mol·l^{-1}	7,40	5,40
10^{-2} mol·l^{-1}	5,40	3,40
10^{-3} mol·l^{-1}	3,40	1,40
10^{-4} mol·l^{-1}	1,40	—

Ţinînd seama că indicatorii de pH folosiţi pentru determinarea punctului de echivalenţă au un domeniu de viraj de două unităţi de pH, rezultă că acizii tari şi bazele tari se pot titra cu precizie de 1% sau 0,1% numai la concentraţii mai mari de 10^{-4} mol·l^{-1} şi respectiv 10^{-3} mol·l^{-1}. Cu cît soluţia de acid tare sau bază tare care se titrează este mai concentrată, cu atît se poate folosi o gamă mai largă de indicatori de pH pentru titrarea lor. (V. şi *Indicatori de pH*).

Titrarea unui acid slab cu o bază tare se bazează pe reacţia de titrare:

$$HA + HO^- \rightleftharpoons A^- + HOH$$

Dacă se titrează un volum V_1 dintr-o soluţie de acid slab HA cu constanta de aciditate K_a şi o concentraţie C, cu o soluţie de aceeaşi concentraţie de NaOH, pH-ul soluţiei se calculează în funcţie de gradul de neutralizare n.

Înainte de începerea titrării

$$pH = \frac{pK_a}{2} - \frac{1}{2} \lg C$$

Pe parcursul neutralizării, cînd în soluţie se găsesc n% bază conjugată A^- şi $(100 - n)$% acid slab HA,

$$pH = pK_a + \lg \frac{n}{100-n}$$

La semiechivalenţă, cînd 50% din acid a fost neutralizat

$$pH = pK_a$$

şi soluţia are putere maximă de tamponare. Curba de titrare va prezenta o tendinţă pronunţată de aplatizare în jurul valorii $n = 50$%.

La echivalenţă, întreaga cantitate de acid slab s-a transformat în baza lui conjugată, iar volumul se du-

Hlenză:

$$pH = 7 + \frac{pK_a}{2} + \frac{1}{2} \lg \frac{C}{2}$$

După echivalență, excesul de bază tare HO^- nu mai reacționează, mărind corespunzător pH-ul:

$$pH = 14 + \lg C + \lg \frac{n'}{2V_1 + n'}$$

Curbele de titrare, astfel calculate, au alura din fig. 2 și următoarele caracteristici:
$pH_e > 7$ și depinde de concentrația acidului slab titrat; sînt asimetrice în raport cu pH_e; nu depind de concentrația C a acidului dorit la începutul titrării; depind în mod însemnat de valoarea constantei K_a, deci de tăria acidului slab titrat; la semiechivalență $pH = pK_a$ cu tendință de aplatizare; saltul de pH în jurul echivalenței este mai mic în comparație cu cazul titrării acizilor tari; după echivalență curba depinde numai de concentrația bazei tari cu care se titrează.

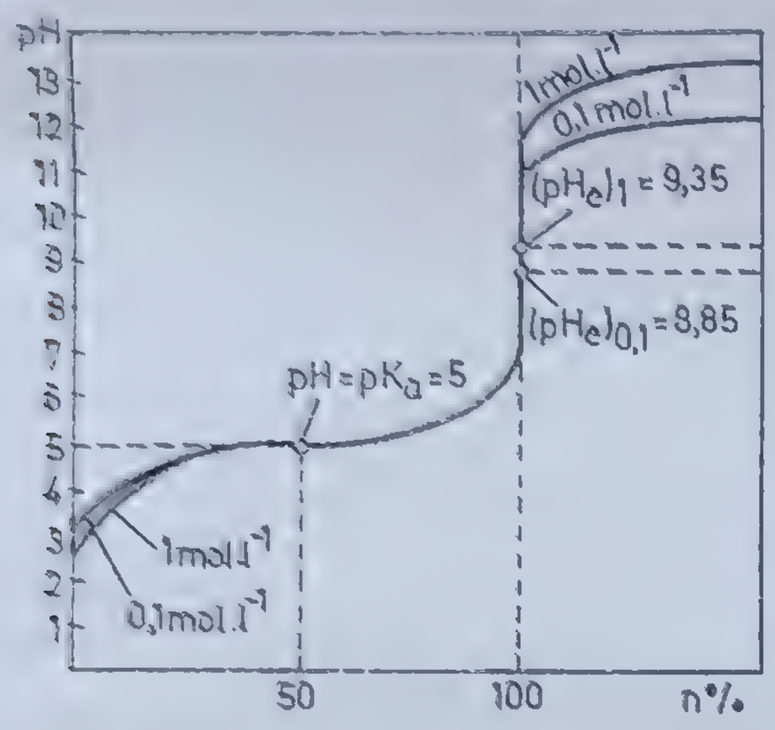
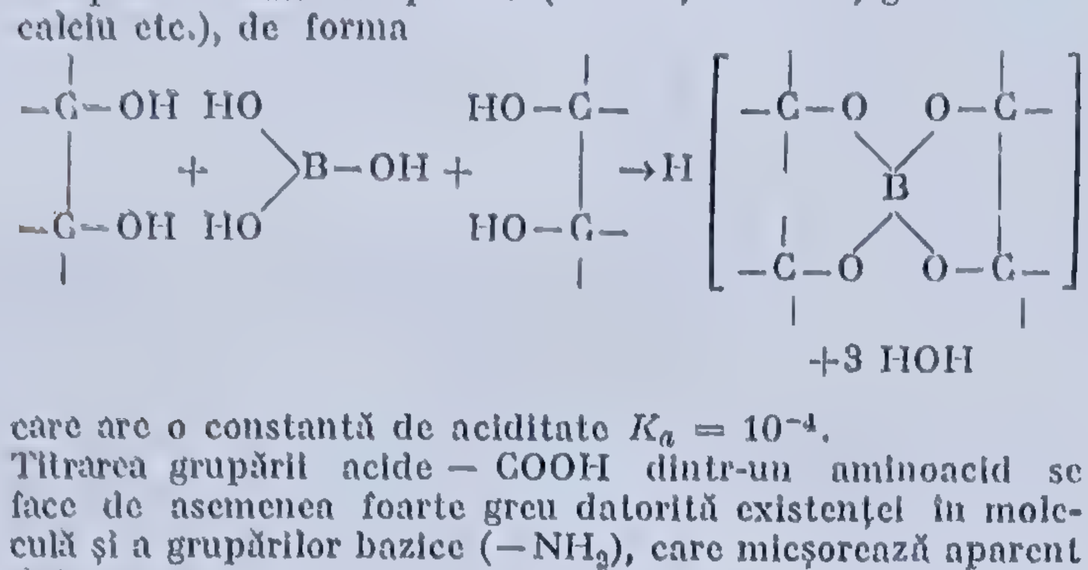


Fig. 2. Curbele de titrare a unui acid slab HA cu $K_a = 10^{-5}$, cu KOH, la concentrațiile de 1 și 0,1 mol·l^{-1}

Pentru un acid slab cu $K_a = 10^{-5}$, saltul de pH în jurul echivalenței, în funcție de concentrație, are valorile:

C	ΔpH	
	l = 1 %	l = 0,1 %
1 mol·l^{-1}	3,70	1,70
10^{-1} mol·l^{-1}	4,70	2,70

Posibilitățile de titrare chimică, cu indicatori, a acizilor slabi sînt limitate de tăria acidului. Se pot titra volumetric numai acizi slabi cu constante de aciditate $K_a > 10^{-5}$.
Valorile mici ale saltului de pH în jurul echivalenței impune precauții deosebite la alegerea indicatorului de pH pentru titrare.
Unii acizi foarte slabi pot fi titrați după o prealabilă transformare într-un acid mai tare. Astfel, de exemplu, acidul boric, H_3BO_3, cu constantele succesive de aciditate foarte mici ($K_{a_1} = 10^{-10}$; $K_{a_2} = 10^{-13}$; $K_{a_3} = 10^{-14}$) se poate titra după transformarea lui cantitativă într-un acid complex format cu polioli (manită, fructoză, gluconat de calciu etc.), de forma



care are o constantă de aciditate $K_a = 10^{-4}$.
Titrarea grupării acide — COOH dintr-un aminoacid se face de asemenea foarte greu datorită existenței în moleculă și a grupărilor bazice ($-NH_2$), care micșorează aparent tăria grupării acide. Dacă gruparea aminică se blochează prin reacția cu aldehidă formică:

$$R-NH_2 + CH_2O \rightarrow R-N=CH_2 + HOH$$

gruparea acidă se poate titra potrivit valorii constantei de aciditate a acesteia.
Curbele de titrare a bazelor slabe cu acizi tari se calculează asemănător cazului precedent. Ținînd seama că într-un cuplu acid-bază conjugată, constanta de bazicitate este corelată cu constanta de aciditate prin:
$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$, rezultă că pentru o bază slabă cu $K_b = 10^{-5}$ ($K_a = 10^{-9}$), curba de titrare a acestei baze cu un acid tare se obține prin rotirea cu 180° a curbei de titrare a acidului slab cu $K_a = 10^{-5}$ din fig. 2.
Titrarea unui amestec de acizi cu o bază tare se bazează pe reacțiile de titrare:

$$HA + HO^- \rightleftharpoons A^- + HOH$$

$$HA' + HO^- \rightleftharpoons A'^- + HOH$$

Dacă HA și HA' sînt acizi tari sau acizi slabi, avînd constante de aciditate K_a și K'_a de valori egale, cei doi acizi sînt titrați simultan, obținîndu-se suma concentrațiilor lor $C_{HA} + C_{HA'}$.
Pentru ca doi acizi să poată fi titrați succesiv din amestec este necesar ca raportul constantelor lor de aciditate să aibă valoarea $\frac{K_a}{K'_a} \geqslant 10^4$. În astfel de cazuri se realizează mai întîi titrarea acidului mai tare, iar titrarea acidului mai slab se realizează după neutralizarea practic totală a primului acid. Curba de titrare se calculează ținînd seama de prezența celor doi acizi în amestec și va prezenta două curbe succesive de titrare.

Înainte de începerea titrării. Acidul HA' fiind mult mai slab decît HA el nu influențează decît în mod neînsemnat pH-ul soluției și deci:

$$pH = \frac{pK_a}{2} - \frac{1}{2} \lg C_{HA}$$

Pe parcursul neutralizării acidului HA, în soluție existînd speciile HA, A^- și HA', ultima un acid mult mai slab,

$$pH = pK_a + \lg \frac{n}{100 - n}$$

La echivalența acidului HA, în soluție existînd speciile A^- și HA', se stabilește echilibrul:

$$A^- + HA' \rightleftharpoons HA + A'^-$$

și deci:

$$pH = \frac{pK_a + pK'_a}{2} + \frac{1}{2} \lg \frac{C_{HA}}{C_{HA'}},$$

iar când $C_{HA} = C_{HA'}$,

$$pH = \frac{pK_a + pK'_a}{2}$$

Pe parcursul neutralizării acidului HA', în soluție existînd speciile A^-, HA' și A'^-, prima fiind o bază mult mai slabă decît A'^-,

$$pH = pK'_a + \lg \frac{n'}{100 - n'}$$

în care n' este gradul de neutralizare al acidului HA' în procente.

La echivalența acidului HA', în soluție existînd numai două baze slabe A^- și A'^-, prima fiind mult mai slabă față de a doua,

$$pH = 7 + \frac{pK'_a}{2} + \frac{1}{2} \lg C_{A'^-}$$

După a doua echivalență, excesul de bază tare HO^- nu mai reacționează, mărind corespunzător *p*H-ul.
Curba de titrare astfel calculată pentru $C_{HA} = C_{HA'}$ are alura din fig. 3 și are următoarele caracteristici: prezintă două salturi de *p*H corespunzătoare celor două echivalențe, saltul de *p*H este mai mic la a doua echivalență,

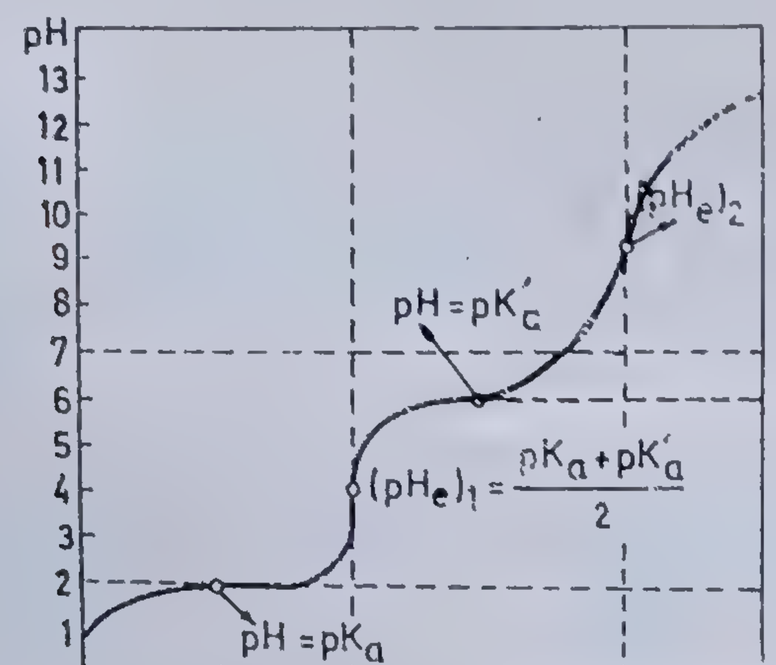


Fig. 3. Curba de titrare a soluției unui amestec de doi acizi HA (cu $K_a = 10^{-2}$) și HA'(cu $K'_a = 10^{-6}$), în concentrații egale, $C_{HA} = C_{HA'} = 1$ mol·l^{-1}.

la cele două semiechivalențe $n = 50\%$ și 150%, *p*H-ul este egal cu pK_a respectiv pK'_a.
Curbele de titrare a amestecurilor de baze se calculează în mod asemănător.

Titrarea poliacizilor se bazează pe reacțiile succesive de neutralizare:

$$H_N A + HO^- \rightleftharpoons H_{N-1} A^- + HOH$$
$$H_{N-1} A^- + HO^- \rightleftharpoons H_{N-2} A^{2-} + HOH$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$HA^{(N-1)-} + HO^- \rightleftharpoons A^{N-} + HOH$$

Curba de titrare se calculează ca și în cazul unui amestec de mai mulți acizi slabi în concentrații egale, cu observația că la echivalențele de ordin 1,2,...$(N-1)$, în soluție existînd speciile $H_{N-1} A^-$, $H_{N-2} A^{2-}$ ... $HA^{(N-1)-}$ care au caracter amfoter acid-bază, *p*H-ul se calculează cu relația:

$$pH_{e_n} = \frac{pK_{a_n} + pK_{a_{n+1}}}{2}$$

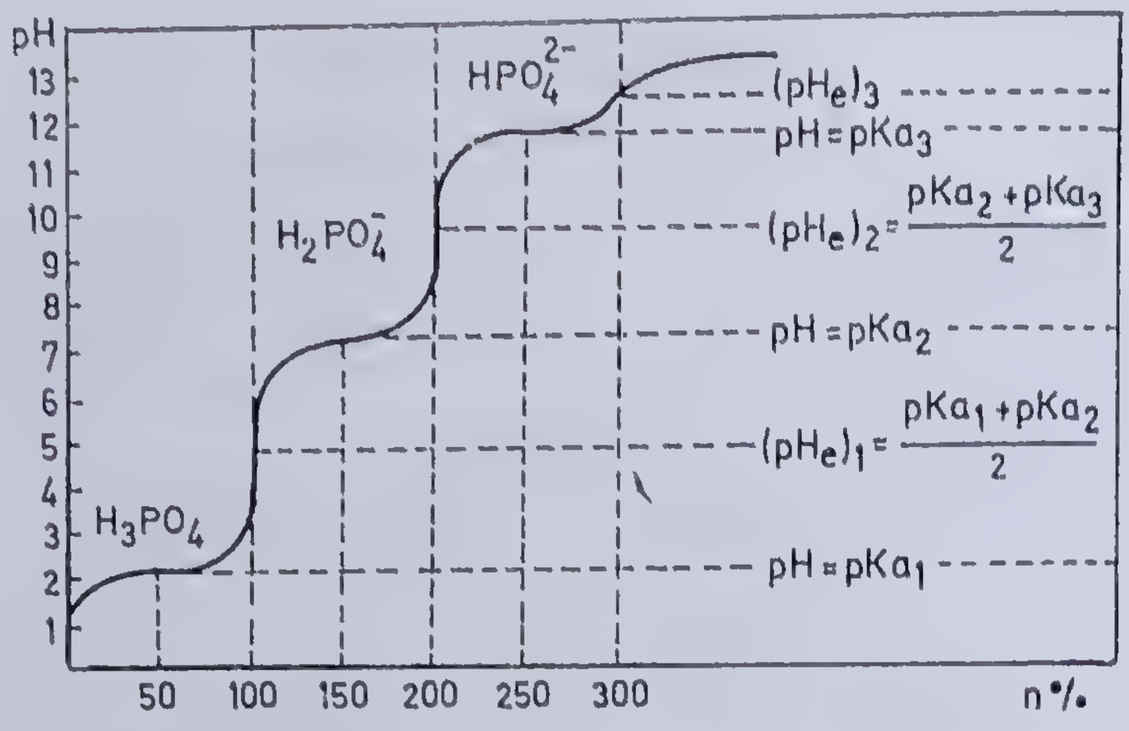


Fig. 4. Curba de titrare a acidului fosforic de concentrație 1 mol·l^{-1}, cu KOH de aceeași concentrație.

Poliacizii prezintă curbe de titrare cu mai multe trepte de neutralizare, salturile de *p*H în jurul echivalențelor fiind din ce în ce mai mici, urmînd seria de valori a constantelor de aciditate: $K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3} > \ldots K_{a_N}$. Titrarea se poate face numai la treptele inferioare de neutralizare în măsura în care $K_{a_n} > 10^{-5}$ și $\frac{K_{a_n}}{K_{a_{n+1}}} \geqslant 10^4$. În fig. 4 este prezentată curba de titrare a acidului fosforic H_3PO_4 ($pK_{a_1} = 2{,}12$; $pK_{a_2} = 7{,}3$; $pK_{a_3} = 11{,}9$) care îndeplinește condițiile de mai sus pentru prima treaptă de neutralizare și parțial pentru treapta a doua.
Curba de titrare a unei polibaze, de exemplu PO_4^{3-} (Na_3PO_4), are alura obținută prin rotirea cu 180°, de-a lungul axei $pH = 7$ a curbei de titrare din fig. 4.
Punctul de echivalență (pH_e), implicit momentul final al titrărilor în acidimetrie și alcalimetrie ($pH = pH_T$), se determină pe cale chimică folosind indicatorii de *p*H, sau pe cale instrumentală înregistrînd curba de titrare (v. *Titrarea instrumentală*).
Alegerea indicatorului de *p*H pentru o titrare de acid sau de bază se face astfel încît exponentul indicatorului pK_{a_i} să aibă o valoare cît mai apropiată de valoarea *p*H-ului de echivalență, pH_e, cazul ideal fiind $pK_{a_i} = pH_e$. Un indicator de *p*H, fiind el însuși un acid slab sau o bază slabă, are un *interval de viraj* de aproximativ două unități de *p*H:

$$\Delta pH = pK_{a_i} \pm 1$$

La $pH = pK_{a_i}$, indicatorul este virat în proporție de 50%, aceasta fiind valoarea de *p*H cea mai apropiată de *p*H-ul final al titrării pH_T. În funcție de indicatorul utilizat pentru o titrare, cu cît pK_{a_i} este mai diferit de pH_e, cu atît și pH_T va fi mai diferit de pH_e. La titrarea unui acid cu o bază, dacă indicatorul are pK_{a_i} mai mică decît pH_e, titrarea va fi oprită înainte de echivalență, calculîndu-se un rezultat mai mic. Dacă $pK_{a_i} > pH_e$, rezultatul analizei va fi mai mare.

La titrarea unei baze cu un acid, situaţia este inversată. Alegerea indicatorilor de *p*H pentru o titrare se face de asemenea şi în funcţie de precizia cerută analizei.
Erorile de titrare datorită virării indicatorului înainte sau după echivalenţă în acidimetrie şi alcalimetrie, se pot calcula în funcţie de tipul titrării, cu relaţiile din tabelul 1. În tabelul 2 sînt indicate intervalele de viraj ale indicatorilor de *p*H mai mult folosiţi în acidimetrie şi alcalimetrie.
V. şi *Analiză volumetrică, pH-metrie, Indicatori de pH, Titrarea în medii neapoase.*

Bibl.: Liteanu, C., *Chimie analitică cantitativă*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969; Luca, C., *Chimie analitică şi analiză instrumentală*, Institutul Politehnic Bucureşti, 1980.

ACIDITATE ŞI BAZICITATE. Aciditatea este un termen chimic care exprimă conţinutul în acizi al unei soluţii sau al unui material lichid sau solid. Dacă termenul de aciditate se referă la o soluţie, se defineşte *aciditatea liberă* şi *aciditatea totală* a acesteia. Aciditatea unui material solid sau lichid se exprimă prin *indicele de aciditate.*
Aciditatea liberă a unei soluţii reprezintă concentraţia ionilor de hidrogen conţinută în această soluţie. Pentru soluţiile apoase aciditatea se exprimă în mod curent prin $pH = -\lg[H_3O]^+$. Deoarece *constanta de autoprotoliză* a apei $K_W = [H_3O^+][HO^-] = 10^{-14}$ (la 25°C), scara normală de *p*H pentru soluţiile apoase este cuprinsă între limitele $pH = 0$ şi $pH = 14$. În apa pură $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7}$ mol · l^{-1}. Con-

Tabelul 1

Relaţiile de calcul pentru curbele de titrare, E.T.%, în acidimetrie şi alcalimetrie (V_1 şi V_2, volumul iniţial şi final al soluţiei titrate)

Tipul de titrare	E.T.%	
	$pH_T < pH_e$	$pH_T > pH_e$
Acid tare cu bază tare	$-\frac{V_2 \cdot 10^{-pH_T}}{V_1 C} 100$	$\frac{V_2 \cdot 10^{pH_T - 14}}{V_1 C} 100$
Bază tare cu acid tare	$\frac{V_2 \cdot 10^{-pH_T}}{V_1 C} 100$	$-\frac{V_2 \cdot 10^{pH_T - 14}}{V_1 C} 100$
Acid slab cu bază tare	$-\frac{10^{-pH_T}}{K_a + 10^{-pH_T}} 100$	$-\frac{V_2 \cdot 10^{pH_T - 14}}{V_1 C} 100$
Bază slabă cu acid tare	$\frac{V_2 \cdot 10^{-pH_T}}{V_1 C} 100$	$-\frac{10^{pH_T - 14}}{10^{pK_a - 14} + 10^{pH_T - 14}} 100$
Poliacid cu bază tare	$-\frac{10^{-pH_T}}{(K_a)_m + 10^{-pH_T}} 100$	$\frac{(K_a)_{n+1}}{(K_a)_{n+1} + 10^{-pH_T}} 100$ $n = N$ $\frac{V_2 \cdot 10^{pH_T - 14}}{V_1 C} 100$

Tabelul 2

Intervale de viraj ale cîtorva indicatori de *p*H

Indicatorul	Schimbarea de culoare în sensul creşterii *p*H-ului		Interval de viraj
	Acid	Bază	ΔpH_T
Eozină	galben	violet	0,0—3,0
Violetul de metil	galben	violet	0,1—3,2
Safranina	albastru	roşu	0,3—1,0
Albastrul de timol	roşu	galben	1,2—2,8
Roşul de Congo	albastru	roşu	3,0—5,0
Albastrul de bromfenol	galben	albastru	3,0—4,6
Metiloranjul	roşu	galben	3,1—4,4
Verdele de bromcrezol	galben	albastru	3,8—6,3
Roşul neutru	roşu	galben	6,5—8,4
Roşul de fenol	galben	roşu	6,8—8,4
Tropeolin 000	galben	roşu	7,6—8,9
Fenantrolina	incolor	roşu	8,3—10,0
Timolftaleina	incolor	albastru	9,3—10,5
Galbenul de alizarină R	galben	roşu	10,1—12,1
Tropeolin 0	galben	oranj-brun	11,1—12 7

siderînd că o soluție este acidă dacă $[H_3O^+] > [HO^-]$ rezultă că *soluțiile acide* pot avea *p*H-ul cuprins între 0 și 7. Soluțiile cu $[HO^-] > [H_3O^+]$ sînt *soluții bazice* și au *p*H-ul cuprins între 7 și 14. O soluție apoasă *neutră* are *p*H = 7.
Aciditatea liberă a soluțiilor într-un solvent neapos HS se exprimă prin $pH^* = -\lg[H_2S^+]$. Scara de *p*H*, într-un solvent neapos, este determinată de valoarea constantei de autoprotoliză a acestui solvent. În etanol constanta de autoprotoliză avînd valoarea $K_{CH_3OH} = [CH_3OH_2^+][CH_3O^-] = 10^{-16}$, scara de *p*H* este cuprinsă între 0 și 16, iar *p*H*-ul neutru are valoarea 8.
Acizii și bazele de tărie mijlocie sau slabă pot exista în soluție în ambele forme. Evident, *solvenții amfiprotici*, care pot îndeplini atît rolul de acid cît și cel de bază, prezintă *efect de nivelare* în ambele sensuri și limitează posibilitatea de existență a cuplurilor acid-bază conjugată în funcție de valoarea constantelor de autoprotoliză. Astfel, în apă, $K_{IV} = 10^{-14}$, nu pot exista decît acizii care au constanta de aciditate cu valori cuprinse între 1 și 10^{-14} (la 25°C) și baze cu constantele de bazicitate cuprinse între aceleași valori.
Acizii din categoria acizilor tari în apă (HCl, HNO_3, $HClO_4$) prezintă tării diferite cînd sînt dizolvați în solvenți neapoși cu caracter protofil slab, denumiți din acest punct de vedere *solvenți de diferențiere*. Astfel, de exemplu, în acid acetic glacial, solvent cu caracter protofil foarte slab, acidul clorhidric este de 9 ori mai tare decît acidul azotic, iar acidul percloric de 400 ori mai tare decît acidul azotic. Făcînd abstracție de natura solventului, tăriile absolute ale așa-zișilor acizi tari sînt foarte diferite. Același lucru se poate afirma și asupra tării bazelor tari. Rezultă că nu se poate vorbi de „aciditate", „bazicitate" și „neutralitate" decît în cazul soluțiilor în solvenți amfiprotici, aceste noțiuni fiind legate de concentrațiile speciilor conjugate ale solventului, care joacă rol de bază față de acidul dizolvat sau de acid față de baza conjugată. Pentru soluțiile apoase, de exemplu, aciditatea este corelată cu concentrația ionilor H_3O^+ formați pe baza echilibrului :

$$HA + HOH \rightleftarrows A^- + H_3O^+,$$

iar bazicitatea, cu concentrația ionilor HO^- formați pe baza echilibrului :

$$B + HOH \rightleftarrows HB^+ + HO^-$$

Soluțiile în solvenți aprotici nu pot fi deci, nici „acide" și nici „bazice".
Determinarea mărimilor *p*H și *p*H* cu ajutorul cărora se exprimă aciditatea liberă a soluțiilor apoase și respectiv neapoase se realizează în mod curent prin metoda potențiometrică, standardizată, denumită „metoda operațională" de măsurare a *p*H-ului (v. și *pH-ul*). Determinările de *p*H cu această metodă se fac în raport cu soluția standard de diftalat de potasiu de concentrație 0,05 mol·l^{-1}, cu $pH_S = 4{,}01 \pm 0{,}01$. Această soluție este acceptată ca etalon primar de *p*H. Se folosesc și alte soluții ca etaloane secundare, ca de exemplu soluțiile de : tartrat acid de potasiu — soluție saturată cu $pH_S = 3{,}56 \pm 0{,}01$, fosfat monopotasic (0,025 mol·l^{-1}) + fosfat disodic (0,025 mol·l^{-1}) cu $pH_S = 6{,}86 \pm 0{,}01$, borax (0,01 mol·l^{-1}) cu $pH_S = 9{,}18 \pm 0{,}01$ și oxid de calciu, soluție saturată cu $pH_S = 12{,}45 \pm 0{,}01$. Pentru determinări *p*H* în solvenți neapoși se folosesc soluții etalon în acești solvenți cu pH_S^* cunoscut. (v. *Soluții tampon p*H).
Aciditatea totală a unei soluții reprezintă concentrația acidului sau suma concentrațiilor acizilor dizolvați într-un solvent și se determină prin titrare cu o soluție de KOH sau NaOH.
Acizii tari în soluție apoasă fiind transformați cantitativ în ioni H_3O^+, reacția de titrare în scopul determinării acidității totale se bazează pe echilibrul :

$$H_3O^+ + HO^- \rightleftarrows 2\ HOH \qquad (a)$$

Acizii mijlocii sau slabi sînt transformați numai parțial în ioni hidroniu, pe baza echilibrului :

$$HA + HOH \rightleftarrows A^- + H_3O^+ \qquad (b)$$

Titrarea acizilor mijlocii și slabi permite determinarea acidității totale a soluției prin intermediul ionilor H_3O^+, care fiind neutralizați pe baza echilibrului (*a*), deplasează echilibrul (*b*) pînă la transformarea cantitativă a acidului slab HA în baza lui conjugată A^-.
Aciditatea totală a unei soluții apoase de acid tare se determină prin titrare cu o soluție de KOH sau NaOH, pînă la *p*H = 7. Tot astfel se determină aciditatea totală a soluțiilor care conțin mai mulți acizi tari, toți aceștia fiind titrați complet la *p*H = 7.
Aciditatea totală a unei soluții apoase de acid mijlociu sau slab HA se determină prin titrarea cu o soluție de KOH sau NaOH pînă la un *p*H egal cu *p*H-ul de echivalență $pH_e \neq 7$, care se calculează cu relația :

$$pH_e = 7 + \frac{pK_a}{2} + \frac{1}{2}\lg C_{A^-}$$

Aciditatea totală a soluțiilor apoase care conțin amestecuri de acizi tari și slabi sau amestecuri de acizi slabi cu tării diferite, se determină prin titrare succesivă, în trepte, însumînd în final concentrațiile tuturor acizilor astfel determinați (v. și *Analiza volumetrică, Acidimetrie și Alcalimetrie*).
Indicele de aciditate exprimă aciditatea materialelor solide sau lichide și este definit ca numărul de miligrame KOH necesar neutralizării acizilor conținuți într-un gram de material. Determinarea indicelui de aciditate se realizează prin titrarea unei soluții a materialului analizat cu o soluție de KOH, 0,1 mol·l^{-1} la un *p*H final de 8,7.
Indicele de aciditate este folosit ca indicator de calitate îndeosebi în caracterizarea uleiurilor animale și vegetale, grăsimilor, cerurilor și de asemenea constituie un indicator de calitate pentru o serie de produse industriale ca lubrefianți, vopsele, săpunuri etc.
Aciditatea uleiurilor și grăsimilor animale și vegetale este datorată aproape exclusiv acizilor grași liberi rezultați prin hidroliză ca urmare a transformărilor chimice, acțiunilor enzimatice sau descompunerilor bacteriene. Indicele de aciditate al acestor produse dă informații utile în legătură cu procedeul de fabricare și condiționare, de condițiile de stocare și vechime.
V. și *Acidimetrie și Alcalimetrie, Analiză volumetrică, pH-ul*.

Bibl. : Luca, C., *pH-ul și aplicațiile lui*, Ed. Tehnică, București, 1973.

ACIDOCOMPLECȘI, săruri complexe în care unul sau mai mulți liganzi respectiv toți liganzii sînt radicali acizi. Astfel, în cazul combinațiilor complexe, pleclud de la hexaamminele metalelor tranziționale, prin înlocuirea treptată a moleculelor de amoniac cu anioni, se obțin următoarele clase :

— *Monoacidopentammine*, $[M^{n+}Y(NH_3)_5]X_{n-1}$; $M^{n+} = Co^{3+}$, Ni^{3+}, Cr^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}... ; Y = F, Cl, Br, I, NO_3, SCN,... De exemplu, monoacidopentamminele de cobalt (III), $[CoY(NH_3)_5]X_3$; X = Cl, Br, I, OH, NO_3, ONO, NO_2, NCS, în general de culoare roșie deschis, violacee, denumite și purpureo, sînt solubile, diamagnetice și ușor de preparat.

— *Diacidotetraammine*, $[M^{n+}Y_2(NH_3)_4]X_{n-2}$; $M^{n+} = Co^{3+}$, Cr^{3+}, Ni^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}... Y = Cl, Br, SCN...Au proprietatea de a prezenta izomeri sterici (geometrici). De exemplu, diacidotetraamminele de cobalt (III), $[CoY_2(NH_3)_4]X$; Y = NO_2, NO_3, F, Cl, Br, CNS..., formează săruri *cis* și *trans* :
cis-$[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]NO_3$ — galben-brun ;
trans- $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]NO_3$ — galben-portocaliu.

— *Triacidotriammine*, $[M^{n+}Y_3(NH_3)_3]^0$; $M^{n+} = Cr^{3+}$, Co^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+} ...

De exemplu : $[CoCl_3(NH_3)_3]$; $[CrCl_3(NH_3)_3]$; $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$; $[Rh(NO_2)_3(NH_3)_3]$; $[IrCl_3(NH_3)_3]$ etc.

— *Tetraacidodiamminele*, $[M^{n+}Y_4(NH_3)_2]^{x-4}$; $M^{n+} = Co^{3+}$, Rh^{3+}, Ir^{3+}... Y = F, Cl, CN, CNS...

De exemplu : $M^I[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$; $K[Rh(NO_2)_4(NH_3)_2]$;

— *Pentaacidomonoamminele*, $[M^{n+}Y_5(NH_3)]^{n-5}$; $M^{n+} = Fe^{3+}$, Ir^{3+}, Rh^{3+}, Pt^{4+}. . . . De exemplu : $M^I_2[Fe(CN)_5NH_3]$; $M^I_2[RhCl_5(NH_3)]$; $M^I_2[IrCl_5(NH_3)]$.

— *Hexaacidocomplecşi*, $M^I_{6-n}[M^{n+}X_6]$; $M^{n+} = Fe^{2+}$, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Ru^{4+}, Os^{4+}, Ir^{4+}, Pd^{4+}, Pt^{4+} ... ; X = Cl, Br, I, CN, NO_2, NCS ; M^I = Li, Na, K, Cs, NH_4. De exemplu : $K_2[(PtCl_6)]$; $K_2[PdCl_6]$; $K_2[IrCl_6]$; $K_4[Fe(CN)_6]$; $K_3[Fe(CN)_6]$; $M^I_3[Co(CN)_6]$,... În mod corespunzător se cunosc o serie de clase de acidocomplecşi cu număr de coordinare 4.

— *Acidotriammine*, $[M^{n+}Y(NH_3)_3]X_{n-1}$; $M^{n+} = Pt^{2+}$, Pd^{2+} ... ; Y = Cl, Br... de exemplu $[PtCl(NH_3)_3]Cl$.

— *Diacidodiammine*, $[M^{n+}Y_2(NH_3)_2]^{n-2}$; $M^{n+} = Pt^{2+}$, Pd^{2+}, Cu^{2+}, Hg_2^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} ... ; X = Cl, Br, CN, CNS, NO_3, de exemplu : $[Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]$; $[PtCl_2(NH_3)_2]$;...

— *Tetraacidocombinaţii*, $[M^{n+}Y_4]^{n-4}$; $M^{n+} = Pt^{2+}$, Pd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Au^{3+} ... ; Y = Cl, Br, I, CN, CNS, NO_2...M^I = H, Li, Na, K, NH_4... De exemplu : $M^I_2[PtCl_4]$; $M^I_2[PdCl_4]$; $H[AuCl_4]$; $M^I_2[Pt(NO_2)_4]$; $M^I_2[Zn(CN)_4]$; $M^I_2[Ni(CN)_4]$; $M^I[Au(CN)_4]$ etc. V. *Compuşi coordinativi*.

ACIDOLIZĂ v. **SOLVOLIZĂ.**

ACID PERBROMIC v. **BROM.**

ACID PERCLORIC v. **CLOR.**

ACID PERIODIC v. **IOD.**

ACID RODANHIDRIC v. **RODANHIDRIC, ACID ~.**

ACID SULFURIC, H_2SO_4, masa mol. 98,08, lichid fără miros, incolor, care devine cu atît mai vîscos, cu cît îi creşte concentraţia, respectiv densitatea. Are mare tendinţă de a forma hidraţi, care cristalizează în funcţie de temperatură $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (+8°C), $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (−38°C) şi $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (−27°C). **A.s.** anhidru se topeşte la 10,36°C, iar cel de 98,2%, cu *d* 1,84, fierbe la 338°C. Se dizolvă în apă în orice proporţie, reacţia fiind violentă şi foarte exotermă ($\Delta H = -110{,}5$ kJ · mol^{-1}), fapt pentru care nu se toarnă niciodată apă în H_2SO_4, ci invers. Marea sa afinitate pentru apă îl face un excelent deshidratant, mai ales pentru gaze. Din cauza acestei avidităţi pentru apă, în contact cu substanţele organice, hîrtie, celuloză etc., le distruge, carbonizîndu-le. De asemenea, produce arsuri pe piele. Împreună cu apa, formează un amestec azeotrop cu 98,3% H_2SO_4, care fierbe la 338°C. De aceea prin încălzirea H_2SO_4 distilă mai întîi apa, iar prin încălzirea celui concentrat, se degajă mai întîi SO_3, pînă se atinge concentraţia amestecului azeotrop. Pentru H_2SO_4 s-au propus două formulări simetrice, convenţionale : una cu legături polare (fig. 1), care respectă regula octetului

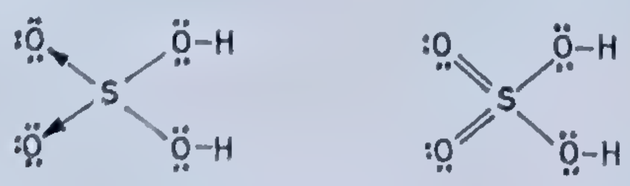


Fig. 1. Structura acidului sulfuric.

dar este în dezacord cu distanţele S—O pe care le socoteşte absolut echivalente ca în ionul sulfat, alta cu două legături duble şi două simple, care, deşi depăşeşte regula octetului în jurul sulfului, sugerează scurtarea legăturilor duble S=O de 0,150 nm, faţă de cele simple S—OH de 0,170 nm, fapt dovedit experimental. Aceasta, dealtfel, pledează pentru existenţa unei rezonanţe între mai multe structuri limită (fig. 2). Studiul structurii soluţiilor de H_2SO_4 cu radiaţii X arată că ionul SO_4^{2-} prezintă o structură piramidală, cu distanţele S—O de 0,151 nm, deci puţin diferită de a ionului SO_4^{2-} din sulfaţi. **A.s.** cristalizează la 10,36°C în reţele monoclinice, fiecare celulă elementară conţinînd patru molecule de acid sulfuric, anionii SO_4^{2-} fiind dispuşi în straturi paralele, unite prin legături de hidrogen.

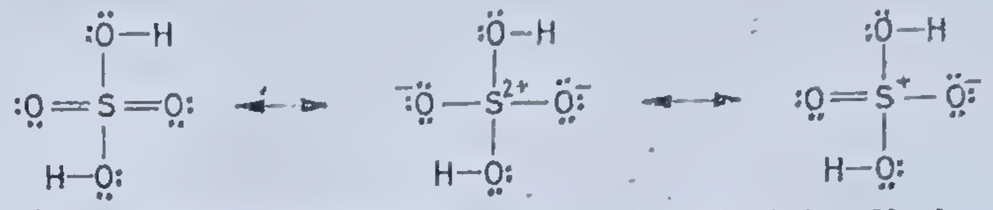


Fig. 2. Structuri în rezonanţă ale acidului sulfuric.

În soluţie apoasă diluată este un acid diprotic tare, care se ionizează în două trepte în prima fiind total ionizat :

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^- \; ; \; K_1 \sim 10^3$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4^{2-} \; ; \; K_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$$

În soluţii diluate şi la rece, H_2SO_4 nu are proprietăţi oxidante decît faţă de metalele cu potenţiale de oxidare mai pozitive decît hidrogenul, pe care le dizolvă cu degajare de hidrogen şi formare de sulfat. Soluţiile concentrate şi mai ales la cald oxidează sulful, carbonul, arsenul, seleniul, telurul, fosforul, acizii bromhidric şi iodhidric etc., reducîndu-se la dioxid de sulf. Totodată, **a. s.** concentrat oxidează metalele cu potenţiale de oxidare negative (Cu, Ag, Hg), el reducîndu-se la SO_2. Excepţie fac fierul şi fonta, care pasivizîndu-se nu sînt atacate de **a.s.** concentrat, motiv pentru care ele se folosesc la păstrarea şi transportul **a. s. A.s.** pune în libertate acizii mai volatili decît el, din sărurile corespunzătoare cum ar fi : HCl, HNO_3 şi alţii. Reacţionînd cu oxizii bazici, cu bazele şi carbonaţii formează două feluri de săruri : *sulfaţii neutri*, $M^I_2SO_4$, şi *hidrogenosulfaţii*, M^IHSO_4. Cu derivaţii organici dă acizi sulfonici, iar în anumite sisteme are acţiune catalitică. **A.s.** este unul din produsele de bază ale industriei chimice, cu aplicaţii aproape în toate ramurile economiei naţionale. Este suficient să menţionăm utilizarea lui la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice, acizilor minerali, coloranţilor, produselor petrochimice, pesticidelor, explozivilor, la obţinerea de medicamente, sulfaţi, precum şi în alte industrii, de ex. : textilă, petrolieră, electrochimică, a pielăriei etc.

Acidul sulfuric fumans (*oleum*) se obţine prin dizolvarea trioxidului de sulf în acid sulfuric concentrat. Deoarece anhidrida sulfurică se dizolvă în orice proporţie în acidul sulfuric concentrat se obţin oleumuri de diferite concentraţii sub forma unor lichide la temperatura ambiantă, cu p.t. scăzute. Oleumul cu 45% SO_3 are cel mai înalt punct de topire (36°C). La încălzire, oleumurile distilă trioxidul de sulf pînă se obţine un azeotrop cu 98,2% H_2SO_4, cu p.f. 338°C şi *d* 1,84.

Metode de preparare. La scară industrială, sinteza H_2SO_4 porneşte de la dioxidul de sulf provenit prin arderea sulfului, prăjirea piritelor sau descompunerea termică a gipsului, pe care îl oxidează cu ajutorul catalizatorilor sau a oxizilor de azot la trioxid de sulf, compus care prin reacţie cu apa trece în a.s. Principial se utilizează două procedee de bază, într-o serie de variante şi anume : procedeul de contact, cel mai modern, şi procedeul oxizilor de azot, respectiv al camerelor de plumb sau al turnurilor, procedeu mai vechi şi în curs de diminuare ca importanţă.

— *Procedeul de contact* se bazează pe oxidarea catalitică a SO_2 cu oxigenul din aer, conform reacţiei exoterme :

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightleftarrows SO_3 \; ; \; \Delta H = -96{,}14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Este cel mai bun şi simplu procedeu, capabil să furnizeze H_2SO_4 pur, concentrat şi fumans. În calitate de catalizatori se folosesc : buretele de platină, V_2O_5 sau Fe_2O_3. Gazele purificate şi preîncălzite într-un schimbător de căldură sînt trecute în

sobele de contact (fig. 3) peste catalizatori la o temperatură de 400°C, cînd se realizează cca 98% conversia SO_2 la SO_3, respectiv echilibrul reacției este deplasat practic total spre dreapta :

$$K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}(p_{O_2})^{1/2}} \quad \text{sau} \quad \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}} = K_p\sqrt{p_{O_2}}$$

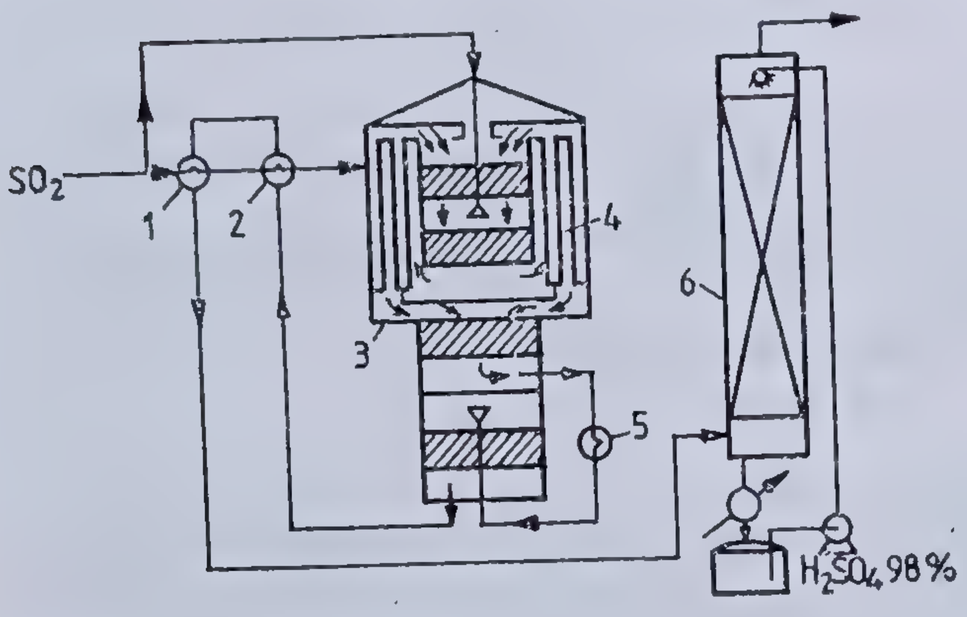


Fig. 3. Schema instalației de sinteză a acidului sulfuric prin procedeul de contact : 1, 2, 4, 5 — schimbătoare de căldură ; 3 — sobă de sinteză ; 6 — coloană de absorbție.

După răcire printr-un schimbător de căldură, SO_3 este adus în turnurile de absorbție și absorbit în H_2SO_4 concentrat, rezultînd acid sulfuric *oleum*. Pentru o tonă H_2SO_4 98% se consumă : 800 kg pirită (45%), 50—60 m^3 apă și 800 kWh energie electrică.

— *Procedeul cu oxizi de azot* realizează oxidarea SO_2, așa cum s-a amintit, în camere de plumb, sau în turnuri, cu ajutorul oxizilor de azot (N_2O_3 și NO_2) proveniți din acidul azotic introdus în reacție :

$$SO_2 + NO + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO$$

Ulterior, NO rezultat în reacție se combină cu oxigenul din aer, reformînd NO_2, în acest fel, NO funcționează ca un transportor de oxigen, putînd transforma, continuu, cantități de SO_2 în SO_3 și implicit în H_2SO_4. În paralel, asistăm și la reacții secundare, de formare a acidului nitrozilsulfuric (nitroză) și de hidroliză a acestuia (de denitrare) :

$$2\ H_2SO_4 + NO + NO_2 \rightleftharpoons 2\ (NO)HSO_4 + H_2O$$

$$2\ (NO)HSO_4 + 2\ H_2O \rightleftharpoons 2\ H_2SO_4 + 2\ HNO_2$$

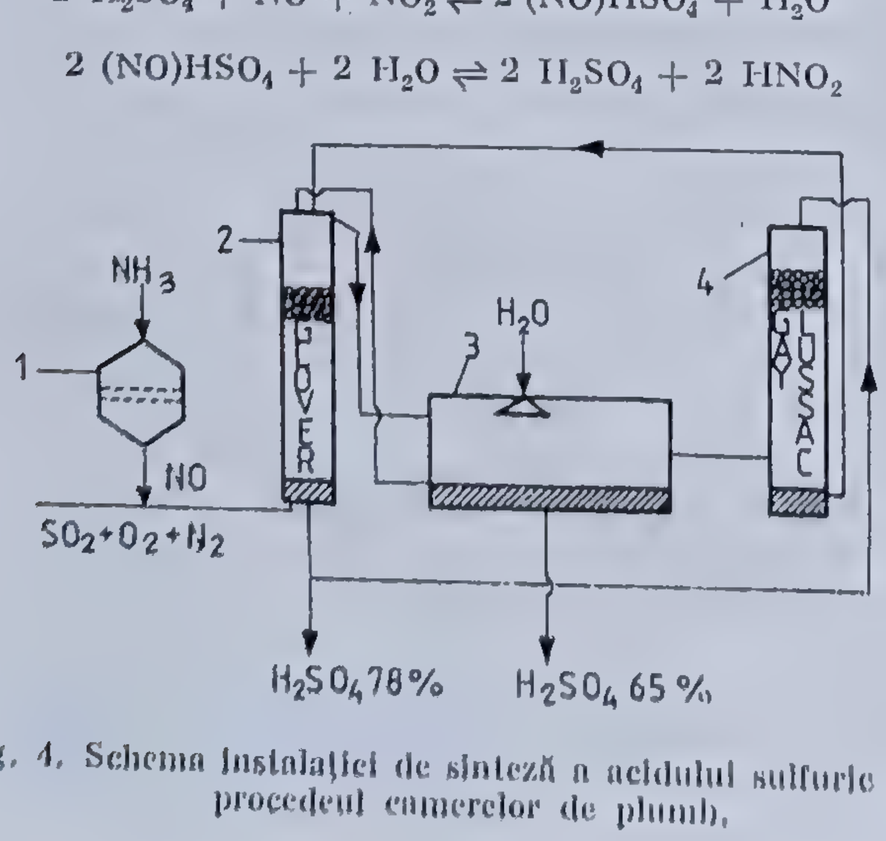


Fig. 4. Schema instalației de sinteză a acidului sulfuric prin procedeul camerelor de plumb.

Instalațiile cu camere de plumb (fig. 4) furnizează H_2SO_4 de concentrații mici, impur, necesită consum mare de plumb și ocupă spații mari. Dioxidul de sulf desprăfuit și încălzit la 300°C pătrunde în *turnul de denitrare Glover* de jos în sus reacționînd în contracurent cu acid nitrozilsulfuric și apă. Prin hidroliza nitrozei se obține H_2SO_4 denumit *acid de turn*, cu 75—76% H_2SO_4 și oxizi de azot care oxidează 20—30% din SO_2 la SO_3. Excesul de SO_2 și gazele nitroase nereacționate trec în camerele de plumb, unde întîlnesc, în contracurent, o ploaie fină de apă, rezultînd H_2SO_4 (*acidul de cameră*) cu 65% H_2SO_4, care se adună la partea inferioară a camerelor de plumb. De aici oxizii de azot pătrund prin partea inferioară în turnurile de absorbție, cunoscute sub numele de *turnuri G. Lussac*, unde reacționează cu o ploaie fină de H_2SO_4 și refac nitroza. Capacitatea de producție a procedeului este scăzută (8—12 kg H_2SO_4/24 h la 1 m^3 din volumul instalației). Instalațiile sînt voluminoase, necesită consum mare de plumb (preț de cost ridicat). Acidul are concentrație redusă (65%). *Instalațiile cu turnuri* (fig. 5) furnizează un acid de concentrație mai mare (76%). Dioxidul de sulf desprăfuit străbate succesiv cinci turnuri specializate, și anume : la început, trece prin două turnuri (*turnurile de producție*), unde reacționează cu nitroză, apă și acid azotic, rezultînd H_2SO_4 76%. De aici, gazele nitroase trec mai întîi prin *turnul de oxidare* și apoi prin două *turnuri de absorbție*, unde sînt stropite cu H_2SO_4, reformînd nitroza, care reintră în circuit. Pentru obținerea unei tone de H_2SO_4 100% se consumă 773 kg pirită, 15—20 kg acid azotic, 35 m^3 apă, 30—35 kWh energie electrică. Se obține un acid de concentrație 75—76%. Transportul H_2SO_4 și al oleum-ului se realizează în cisterne construite din oțel antiacid. Pentru acizi de concentrație mai mică (75%) se

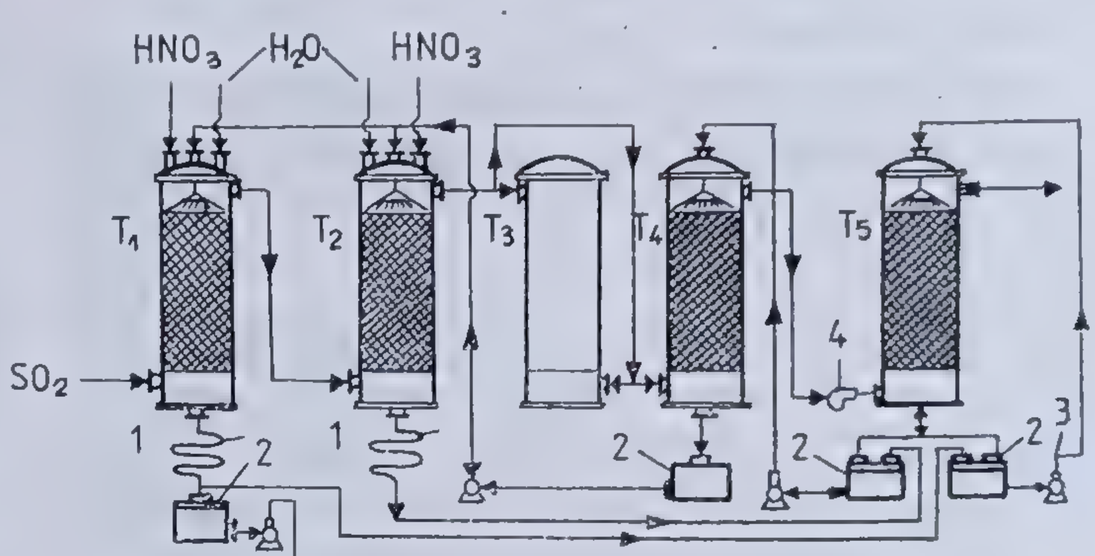


Fig. 5. Schema instalației de sinteză a acidului sulfuric prin procedeul cu turnuri : T_1 și T_2 — turnuri de producție ; T_3 — turn de oxidare ; T_4 și T_5 — turnuri de absorbție ; 1 — răcitoare ; 2 — rezervoare ; 3 — pompe ; 4 — ventilator.

utilizează cisterne căptușite cu plumb sau cu un strat de cauciuc. A.s. diluat se poate păstra în damigene de sticlă (30 l) așezate în coșuri de nuiele și talaș. La noi în țară, producție de a.s. se realizează la Combinatele chimice de la Valea Călugărească, Năvodari, Turnu-Măgurele, Baia Mare, Rîmnicu Vîlcea, Brăila.

Bibl. : Egorov, A.P., Sereșevschi, A.I., Smanencov, I.V., *Curs de tehnologia substanțelor minerale*, Ed. Tehnică, București, 1952 (trad. din limba rusă) ; Marcu Gh., Brezeanu M., Bălcă A., Bejan C., Cătuneanu R., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981. Negoiu D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1972. Nicolescu, I. V., Ababi, V., Kulcsar, G., *Tehnologie chimică generală*, I, Ed. Tehnică, București, 1960.

ACID TIOCIANIC v. TIOCIANIC, ACID ~.

ACIL, radical monovalent, obținut prin îndepărtarea unei grupări hidroxil de la un acid carboxilic. Prescurtarea RCO—, unde R poate fi hidrogen, alchil, aril etc. (ex. formil, HCO—, acetil, CH_3CO— benzoil, PhCO—, propionil, EtCO—, fenacil, $PhCH_2CO$— etc.). Denumirea se formează înlocuind terminația ie a numelui acidului prin il.
V. și Acilare.

ACILARE, reacția de substituție la grupa carbonil. Radicalul RCO— se numește acil și se consideră formal că provine prin eliminarea grupei hidroxil dintr-un acid carboxilic. Prin fixarea de heteroatomi la grupa acil se obțin derivați ai acizilor carboxilici (—OH, —OR, —Hal, $—NH_2$ etc.). Unele cazuri particulare de a. au căpătat denumiri legate de acidul părinte al radicalului acid: formilare, HCO—, acetilare, CH_3CO—, benzoilare, PhCO—. Ca agenți de a. se folosesc de obicei clorurile acide, anhidridele, cetenele, esterii sau acizii carboxilici; dintre aceștea acizii reacționează cel mai greu.

A. la atomul de carbon reprezintă una din cele mai importante metode de formare a legăturii carbon-carbon. **A.** cu formarea de legături carbon-carbon se aplică la hidrocarburile aromatice sau la alchene în prezență de acizi Lewis, cu formare de cetone (*V. Reacția Friedel-Crafts de acilare*):

$$PhH \rightarrow PhCOR$$

sau prin reacția cu anioni enolat (în mediu bazic) sau cu enoli (în mediu acid) (*V. Reacția Claisen*)

$$RCH_2COOR' \longrightarrow R''CO—CHR—COOR'$$

Reacția de **a.** la heteroatomi se aplică cel mai frecvent la oxigen sau azot ca heteroatomi. În cazul alcoolilor sau fenolilor rezultă esterii (*V. Esterificare*):

$$ROH \rightarrow R'COOR$$

iar la amoniac sau amine are loc formarea de amide:

$$RNH_2 \rightarrow R'CONHR$$

Reacția de **a.** a aminelor se poate aplica numai la aminele primare și secundare. Aminele terțiare nu mai conțin un atom de hidrogen disponibil pentru a fi substituit. Aminele se acilează cu acizi, prin încălzire la temperaturi destul de ridicate. **A.** cu cloruri acide aromatice se face mai ușor în prezență de soluții concentrate de hidroxid de sodiu (metoda Schotten-Baumann), iar a celor alifatice sau aromatice în mediu anhidru în prezența unor amine terțiare (de exemplu piridina), ca acceptor de acid clorhidric. Aminele acilate se pot hidroliza prin fierbere cu soluții apoase de acizi sau baze, regenerînd astfel amina inițială. Reacția de **a.** a aminelor poate fi utilizată ca metodă de purificare a acestora, deoarece amidele rezultate sînt în general substanțe solide cristalizate, mai ușor de purificat, cu puncte de topire bine determinate, care pot servi la caracterizarea aminelor respective. De asemenea **a.** aminelor mai este utilizată foarte frecvent fie pentru protejarea grupelor amino din compuși care trebuie supuși unor reacții energice, de exemplu unor reacții de oxidare, fie pentru blocarea grupei amino. După efectuarea reacțiilor respective, grupa amino se regenerează prin hidroliză.
V. și Acetilare.

ACILOINE, α-hidroxicetone secundare (α-cetonalcooli sau cetoli secundari), cu formula generală O=CR—CHR'—OH. **A.** alifatice se prepară prin tratarea esterilor acizilor alifatici cu sodiu metalic în soluție benzenică sau eterică, urmată de hidroliza endiolatului.

$$2CH_2COOR \xrightarrow{+\,2Na} \rightarrow \left[\begin{matrix} CH_2—C(OR)ONa & \xrightarrow[-2RONa]{+\,2Na} & CH_2—C—ONa \\ | & & \| \\ CH_2—C(OR)ONa & & CH_2—C—ONa \end{matrix}\right] \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow HOCMe=CMeOH \rightarrow CH_3—CHOH—CO—CH_3$$

Ca produși secundari se pot forma β-cetoesteri (prin condensare Claisen). În același mod reacționează clorurile acide. Metoda este foarte eficientă, pentru obținerea de **a.** ciclice, plecînd de la esteri dicarboxilici, fiind una din metodele cele mai utilizate de sinteză a sistemelor alicicliice (condensarea aciloinică). Procedeul dă randamente bune la obținerea ciclurilor de 5 și 6 atomi sau la ciclurile cu peste 15 atomi de carbon și randamente satisfăcătoare (de cca 50%), la ciclurile medii cu 8—12 atomi de carbon:

A. din seria aromatică se obțin printr-o condensare a aldehidelor aromatice specific catalizată de ionul cianură (condensarea benzoinică):

$$2Ar—CHO \xrightarrow{NaCN} HOCHAr—CO—Ar$$

Aldehidele alifatice dau rareori această reacție, deoarece în mediul bazic suferă ușor condensarea aldolică. În reacția a două aldehide diferite se formează un amestec al celor două **a.** mixte posibile, alături de cele două **a.** simetrice.

$$Ar'CHO + ArCHO \rightarrow ArCH(OH)COAr' + ArCOCH(OH)Ar'$$

A. mixte cu structuri bine definite se prepară prin tratarea cianhidrinelor aldehidelor cu reactanți organomagnezieni, urmată în final de hidroliză:

$$PhCHO + HCN \rightarrow Ph—CHOH—CN \xrightarrow[-2C_2H_6]{2EtMgBr}$$

$$\longrightarrow PhCH(OMgBr)—CEt=NMgBr \xrightarrow{H_2O} PhCHOH—CO—Et$$

O altă metodă de preparare a **a.** este prin reducerea α-dicetonelor cu zinc și acid sulfuric.

$$CH_3COCOCH_3 \xrightarrow[Zn+H_2SO_4]{+2[H]} CH_3CHOHCOCH_3$$

A. se mai pot obține prin adiția de apă, în prezență de sulfat de mercur și acid sulfuric diluat, la alchinoli, preparați la rîndul lor prin reacția Favorski de adiție a acetilurilor la compuși carbonilici:

$$CH_3COCH_3 + HC\equiv CH \rightarrow HOCMe_2—C\equiv CH \rightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2O} HOCMe_2—CO—CH_3$$

A. alifatice s-au obținut prin condensări enzimatice: în majoritatea fermentațiilor alcoolice se formează ca produs secundar în cantități mici acetoina levogiră (metilacetilcarbinol) care se formează prin condensarea a două molecule de acetaldehidă, sub acțiunea unei enzime specifice (carboligaza).

$$2\,CH_3CHO \rightarrow CH_3CHOH—CO—CH_3$$

Prin reducerea acetoinei se obține 2,3-butilenglicol, care reprezintă la un moment dat o materie primă potențială pentru fabricarea butadienei. Se apreciază că diacetilul care se găsește în cantități mici în unt sau în laptele acrit ar proveni din acetoină prin oxidarea acesteia. Dacă la amestecul supus fermentației se adaugă benzaldehidă se obține benzacetoină levogiră (acetilfenilcarbinol), o aciloină mixtă, ca rezultat al reacției:

$$CH_3CHO + C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5—CHOH—COCH_3$$

Grupele OH și CO din aciloine prezintă reacțiile caracteristice acestor grupe funcționale. Ca reacții specifice ale α-hidroxicetonelor trebuie menționat caracterul reducător al **a.**, deoarece grupa hidroxil se oxidează ușor la carbonil. Astfel, **a.** reacționează cu soluția Fehling, la fel ca aldehidele. Prin oxidarea cu aer în prezență de hidroxizi alcalini, **a.** trec în α-dicetone și, în final, prin transpoziție benzilică, formează α-hidroxiacizi :

$$RCHOHCOR \xrightarrow{ox.} RCOCOR \xrightarrow[(HO^-)]{H_2O} HOCR_2-COOH$$

A. reacționează cu fenilhidrazina cu formare de osazone (bis-fenilhidrazone) ;

$$CH_3CHOHCOCH_3 + PhNHNH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow PhNH-N=CMe-CMe=N-NHPh$$

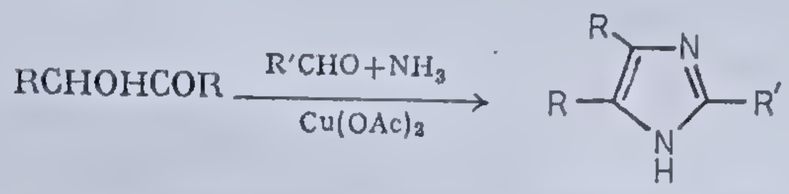
A. prezintă tautomeria ceto-enolică, forma cetolică fiind în echilibru cu forma endiolică

$$RCH(OH)COR \rightleftharpoons RC(OH)=C(OH)R$$

Acest echilibru explică izomerizarea parțială a **a.** mixte :

$$p\text{-}CH_3OC_6H_4CH(OH)COC_6H_5 \rightleftharpoons p\text{-}CH_3OC_6H_4COCH(OH)C_6H_5$$

Prin reacția **a.** cu amoniac și aldehide în prezență de acetat cupric se formează derivați de imidazol, acetatul cupric având rolul de a oxida aciloina la α-dicetonă (Debus-Weidehagen)



Dintre **a.** alifatice, primul termen, aceloina (2,3-butanolona), este un lichid cu p.t. 15°C, p.f. 148°C. Formează spontan un dimer care apare în două modificații cu puncte de topire diferite : 95° și 85°. Dimerul este puțin stabil și se depolimerizează prin simpla dizolvare în alcool sau eter.
V. și *Benzoină, Condensare aciloinică.*

ACIZI ALDONICI, compuși polihidroxicarboxilici de forma $HOCH_2-(CHOH)_n-COOH$, în care n poate lua valori începînd cu 1. Primul termen al seriei este acidul gliceric, $HOCH_2-CHOH-COOH$.
În general, denumirea **a. a.** se face adăugînd terminația *onic* la rădăcina numelui *aldozei* : ald + onic ; de exemplu acidul gluconic din glucoză, acidul galactonic din galactoză etc. **A. a.** se formează prin oxidarea blîndă a aldozelor cu oxidanți slabi ca apa de clor sau apa de brom, ori metalele tranziționale (Cu^{2+}, Ag^+) care acționează doar asupra grupei aldehidice :

$$HOCH_2-(CHOH)_n-CHO \xrightarrow{[O]} HOCH_2-(CHOH)_n-COOH$$

D-Glucoza formează în acest mod acidul D-gluconic. Oxidarea aldozelor la **a. a.** cu iod în mediu bazic se utilizează ca metodă analitică de dozare iodometrică a zaharurilor. **A. a.** se formează și anodic, prin electroliza unei soluții apoase de aldoză în prezența unei bromuri anorganice solubile în apă. Bromul format prin electroliză oxidează blînd aldoza la acidul aldonic respectiv. Oxidarea aldozelor cu apă de brom în prezență de carbonat de bariu conduce la δ-lactonele **a. a.** respectivi. Anomerul cu grupa hidroxil ecuatorială reacționează mai rapid decît izomerul axial. Această diferență de comportare se explică prin ecranarea sterică a intermediarului format de anomerul cu hidroxilul orientat axial. **A. a.** se mai formează și prin hidroliza cianhidrinelor, o etapă intermediară în metoda Fischer-Killiani de lungire a catenei ozelor.

$$HOCH_2-(CHOH)_n-CHO + HCN \rightarrow$$

$$\rightarrow HOCH_2-(CHOH)_{n+1}-CN \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow HOCH_2-(CHOH)_{n+1}-COOH$$

A. a. prezintă proprietățile tipice ale hidroxiacizilor alifatici. Sînt solubili în apă și formează săruri solubile în apă. D-Gluconatul de calciu se utilizează ca medicament.
Prin încălzire, **a. a.** elimină ușor apa și formează α-lactone (furano-lactone) care se reduc ușor la aldoze prin tratare cu amalgam de sodiu. În prezență de piridină sau chinolină, **a. a.** suferă o epimerizare la atomul de carbon vecin cu grupa carboxil. În acest mod, acidul D-manonic trece în acid D-gluconic.
V. și *Anomerie.*

ACIZI ANORGANICI, clasă de compuși caracterizată prin proprietatea de a elibera, prin disociere în soluție apoasă, ioni de hidrogen (după Brønsted). În sens larg, **a. a.** sînt definiți drept substanțe care, în soluție, formează cationi comuni cu solventul (după Cady și Franklin). O extindere a teoriei acizilor (și bazelor) cuprinde în noțiunea de acid compușii care pot accepta perechi de electroni. Din cauză că noțiunea de acid este definită după Brønsted și după Lewis pe baza unor premise diferite, este necesar să se precizeze întotdeauna la ce fel de **a. a.** se fac referiri : acizi Brønsted sau acizi Lewis. (Pentru ultimul tip, v. *Acizi Lewis*). Punctul comun al celor două modalități de abordare îl constituie faptul că protonul, a cărui prezență determină caracterul acid al unei substanțe, are mare afinitate pentru compuși cu perechi de electroni, deci este și un acid Lewis. Evoluția concepțiilor despre **a. a.** este instructivă. Lavoisier (1778) atribuia proprietățile specifice **a. a.** prezenței oxigenului, dar faptul că mulți compuși cu oxigen nu au proprietăți acide, precum și existența unui număr de **a. a.** care nu conțin oxigen, au determinat renunțarea la această concepție. Berzelius (1812—1819) a scos în evidență faptul că oxizii nemetalelor (elementelor electronegative) sînt oxizi acizi, iar oxizii metalelor (elementelor electropozitive) sînt oxizi bazici. În 1814, Davy a sugerat că purtătorul proprietăților acide este hidrogenul, prezent în toți **a. a.** cunoscuți, iar Liebig (1833) a precizat că numai hidrogenul care poate fi înlocuit cu metale determină proprietățile acide ale unui compus. După apariția teoriei disociației electrolitice a lui Arrhenius (1884—1887) au fost numiți **a. a.** compușii care, prin disociere (în soluție apoasă), eliberează protoni (ioni H^+). S-a constatat apoi că proprietățile acide (sau bazice) ale unei substanțe depind de natura solventului și de interacțiunea dintre substanța dizolvată și solvent : definiția era valabilă pentru soluții apoase, în care protonul reacționează cu apa (se solvatează), formînd ionul de hidroniu H_3O^+. În soluții neapoase, acidul este substanța care prin interacțiune cu solventul formează același cation ca și solventul însuși, prin autodisociere ; în mediu apos are loc autodisocierea solventului :

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

și vor fi **a. a.** substanțele care prin interacțiune cu solventul formează același cation, adică H_3O^+, de exemplu hidrurile halogenilor (acizii halogenați) :

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

În amoniac lichid are loc autodisocierea :

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

Vor fi **a.a.** substanțele care prin interacțiune cu solventul formează cationi comuni, adică NH_4^+ ; de exemplu, sărurile de amoniu în amoniac lichid sînt acizi, datorită eliberării ionului de amoniu. Teoria modernă a acizilor (și bazelor) a fost formulată de Brönsted, Lewis și Lowry (1923), care au arătat că echilibrul protolitic:

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$

determină proprietățile acide, activitatea termodinamică, a_{H^+}, în soluție caracterizînd tăria unui acid. Sînt definiți ca acizi tari compușii total disociați, iar ca acizi slabi compușii parțial disociați (cu eliberare de ioni H^+ sau mai corect cu formare de ioni H_3O^+), tăria unui acid fiind caracterizată prin așa-numita *constantă de aciditate*. Un alt punct de vedere, bazat pe teoria electronică, a fost cel introdus de Lewis (v. *Acizi Lewis*). Se observă că, echilibrul protolitic fiind o reacție reversibilă, anionul A^- poate accepta protonul (în reacția inversă), deci se comportă ca o bază; de aici denumirea de *bază conjugată*. Un acid se află deci întotdeauna în echilibru cu baza conjugată și un proton, iar poziția echilibrului — care determină tăria acidului — este reflectată în valoarea constantei de aciditate.

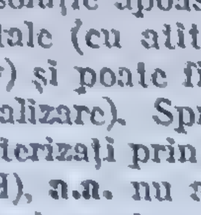
În limitele concepției lui Brönsted, **a.a.** sînt, de regulă, combinații ce conțin hidrogen, care poate fi eliberat (cel puțin parțial) în soluție apoasă, cu formare de H_3O^+, poate fi înlocuit cu metale (cu atît mai ușor cu cît metalul este mai electropozitiv) și poate fi consumat în reacții cu bazele (reacție de neutralizare). Spre deosebire de acizii organici (carboxilici) caracterizați prin prezența în moleculă a funcției carboxil (—COOH), **a.a.** nu au o grupare funcțională specifică. Se poate totuși preciza că o grupare E—OH (E = element oarecare) are caracter acid atunci cînd E este un nemetal (element electronegativ), disocierea (în apă) avînd loc astfel:

$$E{-}OH + H_2O \leftrightarrows E{-}O^- + H_3O^+$$

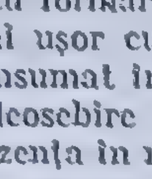
Cînd E este un metal (element electropozitiv), de regulă disocierea are loc cu eliberarea grupei OH^- și substanța este o bază:

$$E{-}OH \leftrightarrows E^+ + OH^-$$

Desigur sînt și acizi anorganici al căror atom central (E) este un metal: acidul permanganic $HMnO_4$, perrenic $HReO_4$, molibdenic H_2MoO_4 etc. Astfel de **a.a.** formează metalele tranziționale în trepte de valență (grade de oxidare) înalte. Se constată că, și în combinațiile anorganice, vecinătatea grupei OH cu un oxigen dublu legat la același atom E, care are drept rezultat formarea unei grupări analoage cu gruparea carboxil, determină un caracter acid al compusului:

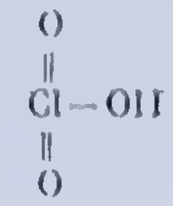


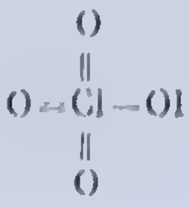
carboxil

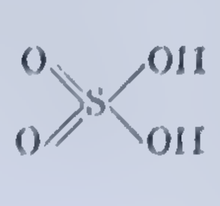


acid anorganic
(E = nemetal sau metal)

În absența unui oxigen dublu legat, chiar dacă E este un nemetal, disocierea protolitică a grupei E—OH este redusă și substanța este un acid slab; exemple: Cl—OH, $B(OH)_3$, $Si(OH)_4$, $P(OH)_3$. Prezența oxigenului învecinat determină apariția proprietăților de acid tare; exemple: $HClO_3$, $HClO_4$, H_2SO_4, H_3PO_4:







Aceste considerente sînt valabile pentru acizii oxigenați. Numeroși **a.a.** nu conțin oxigen. Printre clasele de compuși din această categorie se pot menționa acizii halogenhidrici (HF, HCl, HBr, HI), hidrurile sulfului și seleniului (H_2S, H_2Se) și acizii complecși ca $H[AuCl_4]$, $H_2[PtCl_6]$ etc. Acizii complecși sînt hidratați, protonul fiind de fapt prezent ca ion H_3O^+. Pentru exemple și detalii cu privire la diferiți **a.a.** v. și: *Acid azotic*, *Acid clorhidric*, *Acid fosforic*, *Acid sulfuric*, *Izopoliacizi*, *Heteropoliacizi*, precum și elementele individuale, în particular nemetale (*Bor*, *Siliciu*, *Azot*, *Fosfor*, *Arsen*, *Stibiu*, *Sulf*, *Seleniu*, *Telur*). V. și *Acizi carboxilici*.

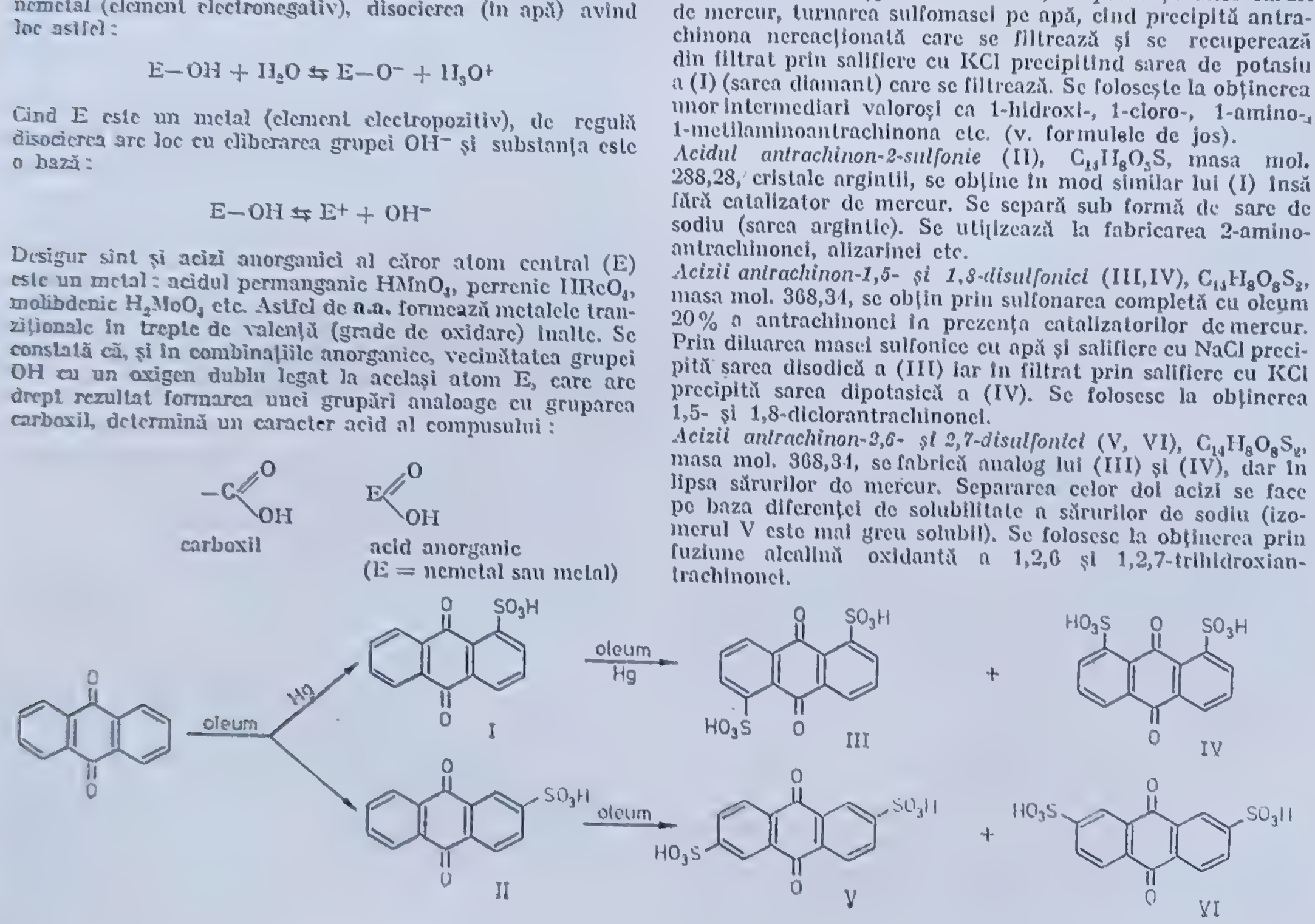
ACIZI ANTRACHINONSULFONICI, substanțe mult utilizate la obținerea coloranților antrachinonici și a unor intermediari antrachinonici, rezultați ca urmare a substituției grupei sulfonice cu alte grupe funcționale.

Acidul antrachinon-1-sulfonic (I), $C_{14}H_8O_5S$, masa mol. = = 288,28, foițe incolore; se obține prin sulfonarea incompletă a antrachinonei, pentru împiedicarea formării acizilor disulfonici, cu oleum 20% la 120—140°C, în prezența unor săruri de mercur, turnarea sulfomasei pe apă, cînd precipită antrachinona nereacționată care se filtrează și se recuperează din filtrat prin sălifiere cu KCl precipitînd sarea de potasiu a (I) (sarea diamant) care se filtrează. Se folosește la obținerea unor intermediari valoroși ca 1-hidroxi-, 1-cloro-, 1-amino-, 1-metilaminoantrachinona etc. (v. formulele de jos).

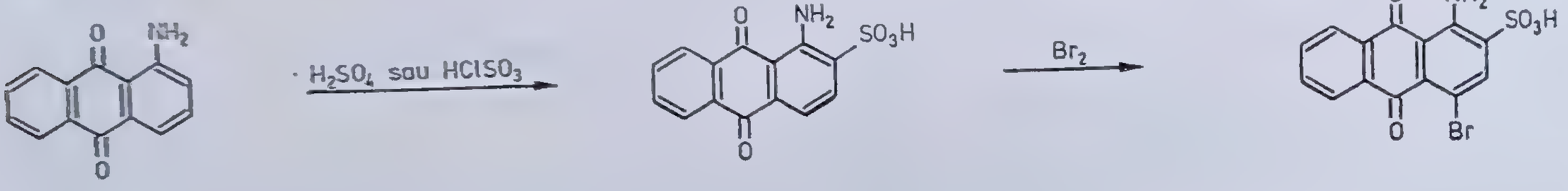
Acidul antrachinon-2-sulfonic (II), $C_{14}H_8O_5S$, masa mol. 288,28, cristale argintii, se obține în mod similar lui (I) însă fără catalizator de mercur. Se separă sub formă de sare de sodiu (sarea argintie). Se utilizează la fabricarea 2-aminoantrachinonei, alizarinei etc.

Acizii antrachinon-1,5- și 1,8-disulfonici (III,IV), $C_{14}H_8O_8S_2$, masa mol. 368,34, se obțin prin sulfonarea completă cu oleum 20% a antrachinonei în prezența catalizatorilor de mercur. Prin diluarea masei sulfonice cu apă și sălifiere cu NaCl precipită sarea disodică a (III) iar în filtrat prin sălifiere cu KCl precipită sarea dipotasică a (IV). Se folosesc la obținerea 1,5- și 1,8-diclorantrachinonei.

Acizii antrachinon-2,6- și 2,7-disulfonici (V, VI), $C_{14}H_8O_8S_2$, masa mol. 368,34, se fabrică analog lui (III) și (IV), dar în lipsa sărurilor de mercur. Separarea celor doi acizi se face pe baza diferenței de solubilitate a sărurilor de sodiu (izomerul V este mai greu solubil). Se folosesc la obținerea prin fuziune alcalină oxidantă a 1,2,6 și 1,2,7-trihidroxiantrachinonei.

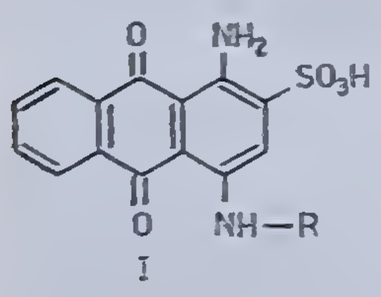


Acid bromaminic (1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonic), $C_{14}H_8O_5SNBr$, masa mol. 382, cristale aciculare roşu-portocalii, solubil în apă şi solvenţi organici. **A.b.** se fabrică prin sulfonarea cu oleum sau cu $HClSO_3$ în nitrobenzen a 1-aminoantrachinonei la 130—140°C, după care masa sulfonică diluată cu apă se bromurează la rece, cînd se formează **a.b.** care se separă prin salifiere cu NaCl.

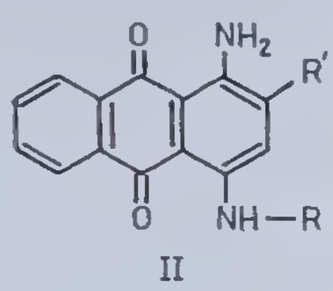


A.b. este unul dintre intermediarii antrachinonici cei mai importanţi. Prin tratare cu amine aromatice, cicloalifatice sau alifatice, în mediu apos, în prezenţa unui catalizator de cupru sau săruri de cupru, şi a unui agent alcalin pentru captarea HBr care rezultă din reacţie se formează coloranţi acizi (I), cu nuanţe în special albastre, cu proprietăţi tinctoriale superioare.

Din coloranţii cu structura (I), grupa sulfonică poate fi substituită cu hidrogen (prin desulfonare reductivă), cu grupa OCH_3 (prin tratare cu metanol şi KOH) sau cu CN (prin tratare cu KCN în mediu alcalin), rezultînd coloranţi de dispersie (II) care vopsesc fibrele poliesterice şi acetat sau triacetat de celuloză



I



II

în care R-alchil, cicloalchil, fenil
R'—H, OCH_3, CN.

Bibl.: Floru, L., Urseanu, F., Tărăbăşanu, C., Palea, R., *Chimia şi tehnologia intermediarilor aromatici şi a coloranţilor organici*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.

ACIZI BILIARI. Hidroxiacizi monocarboxilici cu structură steroidă, cu 24 atomi de carbon, avînd una pînă la trei grupări α-hidroxilice secundare, derivaţi hidroxilaţi ai acidului colanic. Cei mai importanţi reprezentanţi sînt:

- *acidul colic: acid 3α, 7α, 12α-trihidroxicolanic*
- *acidul desoxicolic: acid 3α, 12α-dihidroxicolanic*
- *acidul chenodesoxicolic: acid 3α, 7α-dihidroxicolanic*
- *acidul hiodesoxicolic: acid 3α, 6α-dihidroxicolanic*
- *acidul litocolic: acid 3α-hidroxicolanic.*

A.b. se formează din colesterol, în ficat, prin saturarea nucleului steroidic şi scindarea catenei laterale cu formarea unui acid cu 5 atomi de carboni. **A.b.** care se obţin direct din colesterol sînt **a.b.** primari (acizii colic, chenodesoxicolic şi hiodesoxicolic). Acizii desoxicolic şi litocolic sînt **a.b.** secundari, obţinuţi din cei primari cu ajutorul microorganismelor din flora intestinală.

Acizii colic, desoxicolic, chenodesoxicolic şi litocolic se găsesc în bila de om; acizii colic, desoxicolic şi litocolic în cea de bou; acidul hiodesoxicolic în bila de porc şi acidul chenodesoxicolic în cea de gîscă. În general, **a. b.** cu 24 atomi de

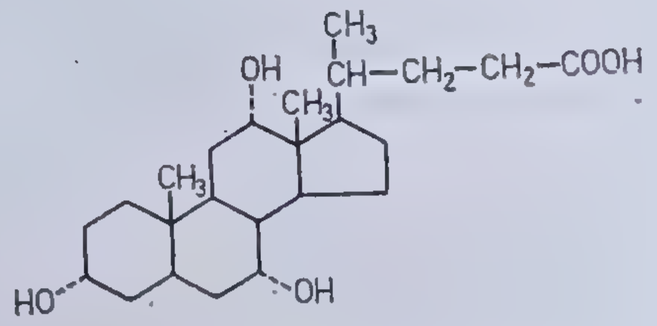


Fig. 2. Acid colic.

carbon se găsesc în bila vertebratelor superioare, începînd cu subclasa peştilor teleosteeni. Şerpii şi şopîrlele, fiind ordine mai recent dezvoltate printre reptile, conţin în bila lor acelaşi tip de **a. b.** cu 24 atomi de carbon. Ordinele paleontologice mai vechi printre reptile — de exemplu crocodilii şi broaştele ţestoase, au **a. b.** cu 27 atomi de carbon, derivaţi din colesterol prin oxidare fără scurtarea catenei laterale. Printre amfibieni, broasca rîioasă, care prezintă particularităţi în metabolismul steroidic, legate de elaborarea secreţiei veninoase, conţine de asemenea **a. b.** neobişnuiţi, cu 27 atomi de carbon. Broaştele printre amfibii, ciprinidele (crapul) printre peştii teleosteeni şi toate elasmobranhiatele (de ex. rechinii) folosesc esteri sulfat ai alcoolilor steroidici neutri cu 27 atomi de carbon, cum ar fi: mixinolul, petromizolul, ranolul, ciprinolul, scimnolul, chimaerolul. Polihidroxisteroizi neutri, înrudiţi, probabil intermediari în formarea **a.b**, au fost găsiţi în bila de broască rîioasă, în timpul hibernării, cînd procesele sintetice sînt încetinite.

A.b. se găsesc în bilă sub formă de amide cu glicocolul ($NH_2—CH_2—COOH$) sau taurina ($NH_2—CH_2—CH_2—SO_3H$) şi poartă numele de **a. b.** conjugaţi. Astfel, cel mai important dintre **a. b.**, acidul colic, formează cu glicocolul — acidul glicocolic şi cu taurina — acidul taurocolic.

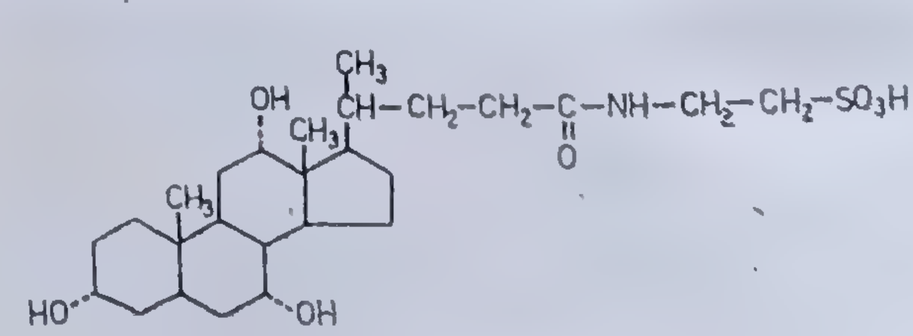


Fig. 3. Acid taurocolic.

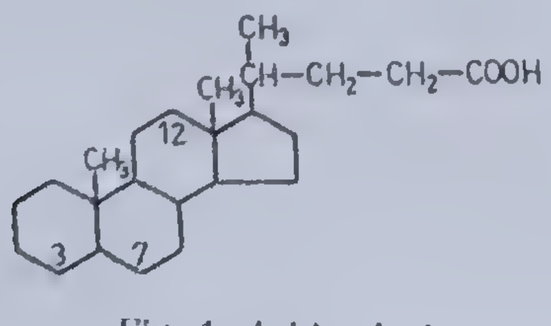


Fig. 1. Acid colanic.

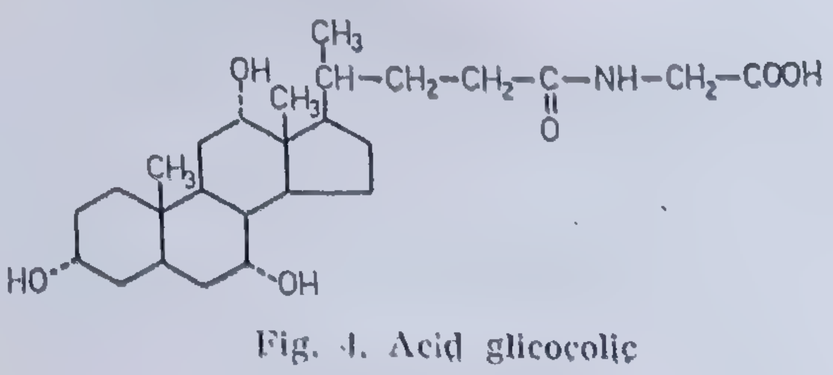


Fig. 4. Acid glicocolic

Prin această conjugare se obțin compuși solubili. Reacția de amidare are loc în microsomi și necesită coenzima A, magneziu și ATP.

La *p*H-ul bilei și al intestinului ei sînt ionizați, formînd săruri biliare. Acidul taurocolic predomină la naștere, acidul glicocolic la adult.

A. b. sînt componenții cei mai importanți ai bilei, secreția ficatului. Bila se acumulează la majoritatea vertebratelor în vezica biliară, unde se concentrează, iar reacția ei se schimbă de la slab alcalină la slab acidă. Din vezică, bila este transmisă intermitent în duoden, unde emulsionează lipidele înaintea hidrolizei acestora cu ajutorul lipazei pancreatice. **A. b.** liberi sau conjugați au proprietăți unice de solubilitate. Ei conțin grupări polare, hidroxil și carboxilat sau sulfonat, iar nucleul hidrocarbonat steranic le conferă însușiri hidrofobe. Regiunile hidrofilă și hidrofobă ale moleculei nu sînt net separate, ca la alte lipide amfipatice (fosfolipide, săpunuri); la **a. b.** ele reprezintă cele două fețe ale nucleului rigid al steranului. **A. b.** interacționează cu apa și cu lipidele într-un mod particular. Singuri, ei se dizolvă în apă, formînd soluții micelare prin agregarea unui număr relativ mic de molecule. **A. b.** au proprietatea remarcabilă de a forma foarte ușor agregate micelare mixte, împreună cu alte categorii de lipide. Micelîile — săruri biliare + lecitine — au forma unor mici bastonașe. Moleculele de lecitină formează un cilindru bimolecular care la capete prezintă grupările polare (restul fosforil și ionul cuaternar de amoniu). Sărurile biliare interacționează prin forțe van der Waals cu regiunile hidrofobe ale moleculelor de lecitină, învelind particula cu un strat de **a. b.**

Această structură permite grupărilor hidrofobe să fie ecranate, iar grupările hidrofile să fie îndreptate spre exterior. Micelîile mixte, săruri biliare-lecitine, au o capacitate foarte mare de a solubiliza alte categorii de lipide polare (monogliceride, acizi grași) sau mai puțin polare (colesterol, esteri ai colesterolului, trigliceride). Moleculele nepolare sînt încorporate în centrul hidrofob al moleculei, iar lipidele amfipatice se intercalează printre moleculele de fosfolipide.

Majoritatea **a. b.** din bilă (peste 90%) sînt reabsorbiți în intestin și returnați în ficat, în cadrul procesului denumit ciclul enterohepatic. O cantitate (aproximativ 5%) se elimină prin materii fecale sau prin catabolism.

Prin oxidarea chimică a **a. b.**, grupările hidroxil se transformă în grupări cetonice. Astfel de produși au fost izolați și din bila animalelor. Un produs de oxidare *in vitro* al acidului colic este acidul dehidrocolic (acidul 3,7,12-tricetocolanic), care are un efect de stimulare a bilei și se folosește în această calitate în medicină. Prin încălzire în vid, **a. b.** pierd apă și trec în acizi nesaturați. Acidul colic dă prin deshidratare un amestec de acizi colatrienici; acidul desoxicolic și acidul chenodesoxicolic dau acizi coladienici iar acidul litocolic dă un acid colenic. Prin hidrogenarea acestor acizi se obține acidul colanic (vezi Fig. 1).

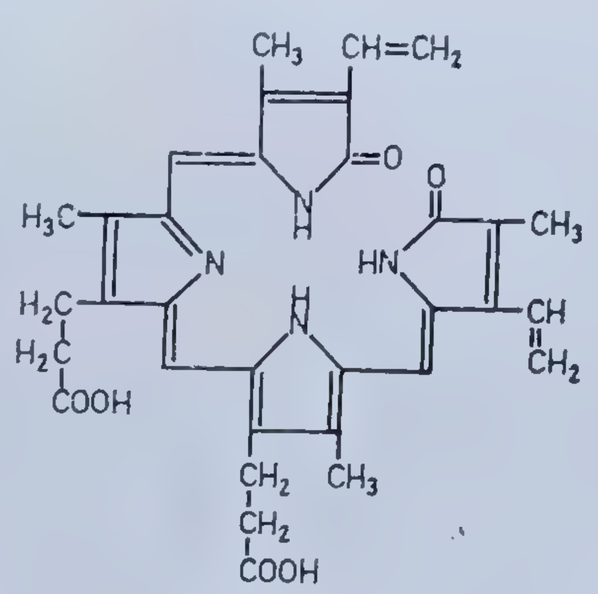
Poziția 3, 7 sau 12 și orientarea α a grupelor hidroxil în **a. b.** s-au stabilit prin degradări oxidative sistematice efectuate de Wieland la începutul secolului.

A. b. au importante funcții fiziologice în cadrul digestiei, emulsionînd și solubilizînd acizii grași, favorizînd în acest fel absorbția grăsimilor, a colesterolului și a vitaminelor liposolubile. Sărurile biliare utilizate în terapeutică au aceleași efecte la nivelul tubului digestiv; în plus au un ușor efect coleretic (de creștere a volumului bilei), de menținere a unui tranzit intestinal normal, de activare a lipazei pancreatice.

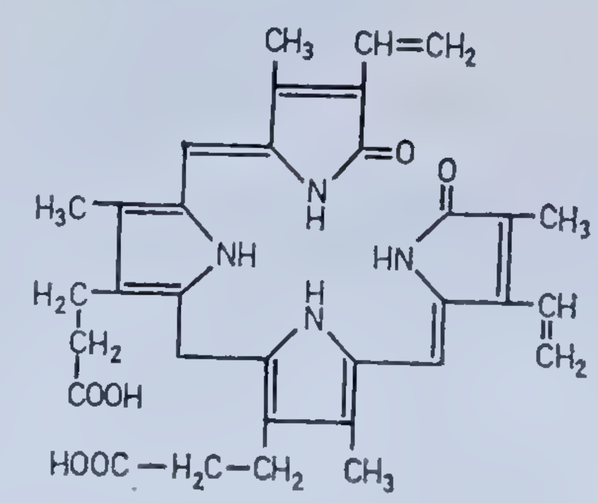
O altă funcție a ficatului este degradarea protoporfirinei, derivat al hemoglobinei și al altor hemuri, cu formare de *pigmenți biliari*, tetrapiroli cu lanț deschis, fără atomi de metal, și incluzînd bilirubina (roșie) și biliverdina (verde); aceștia la rîndul lor sînt degradați prin acțiunea microorganismelor intestinale, la stercobilină (brună), pigmentul principal din materiile fecale.

Un alt compus important este urobilinogenul, care este un produs incolor de reducere a bilirubinei; urobilinogenul și bilirubina sînt parțial resorbiți în circulația sanguină și reintorși în ficat. Totuși, dacă ficatul a suferit o degenerescență, dacă există o degradare excesivă a hemoglobinei sau dacă căile biliare sînt obturate, bilirubina se poate acumula în sînge pînă la concentrații mari, provocînd un icter, afecțiune în care pielea ia o tentă gălbuie.

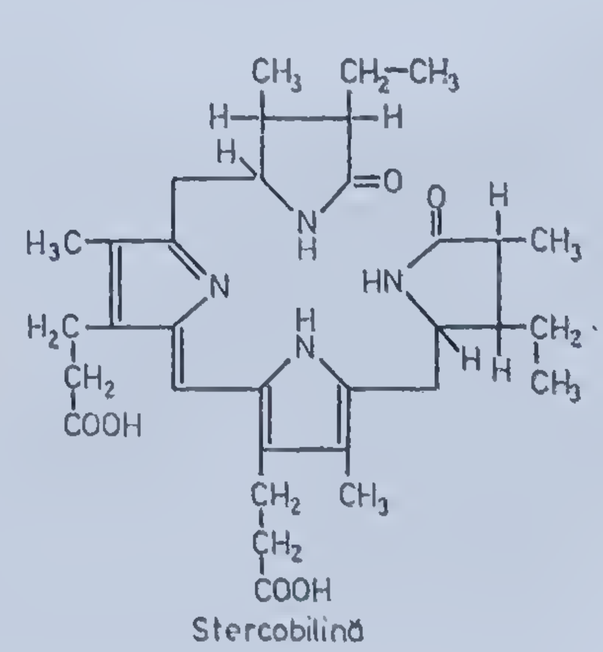
Energia generată de ficat sub formă de ATP este deci utilizată pentru gluconeogeneză, sinteza glicogenului, biosinteza acizilor grași și, pornind de aici, a diferitelor lipide complexe — pentru biosinteza enzimelor ficatului și a proteinelor plasmatice și pentru formarea ureei și a altor biomolecule mici, cum ar fi aminoacizii neesențiali, purinele, pirimidinele și porfirinele.



Biliverdină



Bilirubină



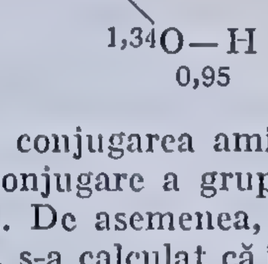
Stercobilină

Bibl.: Dumitru, I. F., *Biochimie*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980; Nenițescu, C. D., *Chimie organică*, vol. II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980; Popescu, Aurora, Cristea Elena, Zamfirescu-Gheorghiu, Marcela, *Biochimie medicală*, Ed. Medicală, București, 1980.

ACIZI BRÖNSTED v. ACIZI ANORGANICI.

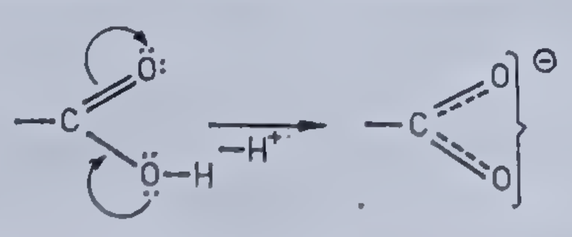
ACIZI CARBOXILICI, compuși organici, caracterizați prin prezența în moleculă a uneia sau mai multor grupări funcționale carboxil, —COOH, o grupare monovalentă (alăsată de un atom de carbon al unui radical hidrocarbonat sau de un atom de hidrogen în cazul particular al acidului formic, primul termen din seria acizilor carboxilici alifatici). Acidul carbonic, HO—COOH, acidul cloroformic, Cl—COOH, și acidul carbamic, H_2N—COOH, sînt substanțe instabile, dar au derivați stabili și nu sînt incluse în clasa **a.c.**

Formal, grupa carboxil, —C(=O)OH, este constituită prin combinarea directă a grupelor carbonil (C=O) și hidroxil (OH). Din această cauză, grupa carboxil se caracterizează pe de o parte prin tendința marcată de a se ioniza, formînd ionul carboxilat cu oxigeni echivalenți prin conjugare ($-COO^-$), și pe de altă parte prin lipsa de reactivitate specifică pentru grupa carbonil, adică nu participă decît în puține tipuri de reacții de adiție caracteristice pentru aldehide și cetone. Această comportare este rezultatul unei conjugări izovalente $p-\pi$ care micșorează densitatea de electroni la atomul de oxigen de care se leagă atomul de hidrogen și deci, hidrogenul fiind mai slab legat, poate fi ușor cedat ca proton unei baze. Această proprietate definitorie pentru acizi în cadrul teoriei lui Brönsted justifică denumirea de acid dată acestei clase de compuși organici. Din determinările de raze X s-a stabilit că lungimea legăturilor în molecula de acid formic este următoarea (date în Ångstromi):



Aceste valori confirmă conjugarea amintită, permițînd calcularea unei energii de conjugare a grupei carboxil de aproximativ 14—18 kcal/mol. De asemenea, din valorile măsurate ale lungimii legăturilor, s-a calculat că în acidul formic neionizat legătura C=O are numai 75% caracter de dublă legătură, iar legătura C—O are 32% caracter de dublă legătură. Unghiul legăturii O=C—O este 124°18′, mai mare decît valoarea calculată de 120°, datorită respingerii sterice dintre atomii de oxigen. Datorită conjugării, grupa carboxil are o structură plană, ceea ce s-a confirmat și prin bariera de energie relativ înaltă (17 kcal/mol) a rotației grupei O—H în jurul legăturii C—O.

Prin ionizarea grupei carboxil se formează ionul carboxilat, în care distanțele C—O devin egale cu 1,27 Å, o valoare intermediară între simpla și dubla legătură carbon-oxigen și cu o energie de conjugare de peste 25 kcal/mol.



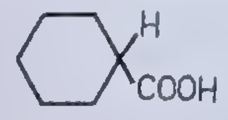
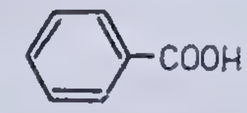
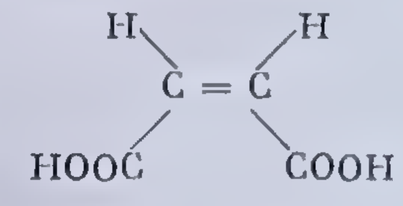
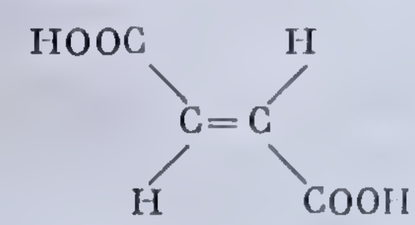
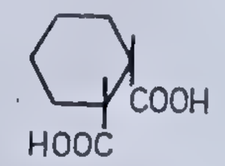
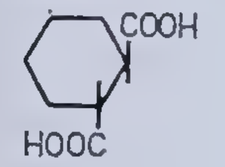
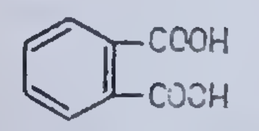
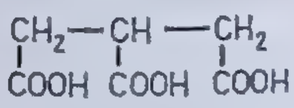
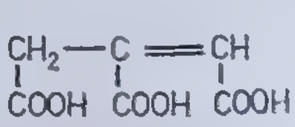
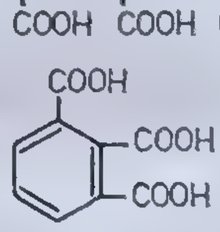
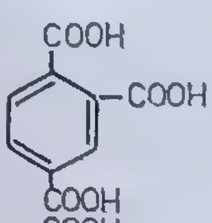
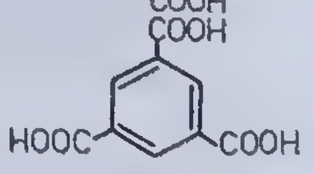
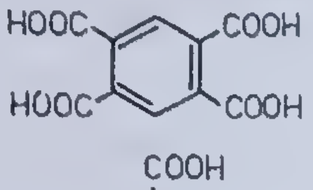
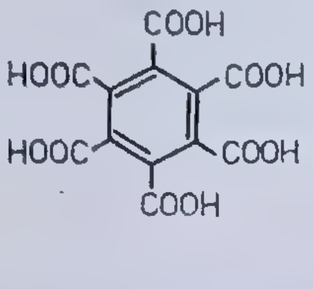
Clasificare. **A.c.** se clasifică în primul rînd după numărul de grupe carboxil din moleculă în *acizi monocarboxilici, dicarboxilici și policarboxilici.*

Un alt criteriu de clasificare ține seama și de natura radicalului la care este atașată grupa carboxil: *acizi alifatici, acizi alicielici,* fiecare putînd fi *acizi saturați* sau *acizi nesaturați, acizi aromatici, acizi heterocielici.* Acest mod de clasificare pare să fie mai corect, deoarece diversele tipuri de **a.c.** manifestă proprietăți caracteristice dependente și de natura scheletului de care este atașată grupa carboxil.

Nomenclatură. Cuvîntul acid provine din latinescul *acidus,* care înseamnă acru, și care era legat de *acetum* (oțet), cunoscut din antichitate sub forma soluției apoase diluate.

Tabelul 1

Tipuri de acizi carboxilici

Acizi monocarboxilici	
Acid formic	HCOOH
Acid acrilic	CH_2=CH—COOH
Acid propiolic	HC≡C—COOH
Acid ciclohexancarboxilic	
Acid benzoic	
Acizii dicarboxilici	
Acid oxalic	HOOC — COOH
Acid maleic	
Acid fumaric	
Acid acetilendicarboxilic	HOOC—C≡C—COOH
Acid *cis*-ciclohexan-1, 2-dicarboxilic	
Acid *trans*-ciclohexan-1,2-dicarboxilic	
Acid ftalic	
Acizi policarboxilici	
Acid tricarbalilic	
Acid aconitic	
Acid hemimelitic	
Acid trimelitic	
Acid trimesic	
Acid piromelitic	
Acid mellitic	

Conform regulilor de nomenclatură IUPAC, numele sistematic al acizilor se formează folosind cuvîntul acid și adăugînd sufixul *oic* la numele hidrocarburii cu același număr de atomi de carbon. De ex. pentru acidul acetic:

CH_3CH_3 — etan
CH_3COOH — acid etanoic

O altă variantă consideră grupa carboxil ca un substituent la compusul părinte și numele se construiește folosind cuvîntul acid și adăugînd terminația carboxilic la numele compusului părinte:

CH_4 — Compusul părinte—metan
CH_3COOH — Acid metancarboxilic

În practică însă se folosesc denumirile tradiționale, vechi, ale acizilor, multe din acestea fiind legate de sursa din care s-a izolat acidul.

Acizii monocarboxilici saturați aciclici se mai numesc acizi grași.

dată fiind formarea lor din resturi de acid acetic (v. *Acetilare*). Acizii dicarboxilici sînt mult mai puțin răspîndiți în compușii naturali, și anume numai în cei vegetali. În petrol se găsesc cantități mici (sub 1%) de acizi în stare liberă, descoperiți de Markovnikov în 1892 și denumiți acizi naftenici. Acizii din petrol se izolează prin extracție cu soluții apoase de hidroxid de sodiu, separarea fazei apoase și reacidularea ei. Acizii din petrol au structuri foarte diferite și diferă și în funcție de tipul petrolului. Printre acizii separați de Nenițescu și Isăcescu din petrolul românesc s-au identificat acizii 4-metilpentanoic, 5-metilhexanoic, 3-etilpentanoic, ciclopentancarboxilic, ciclopentilacetic.

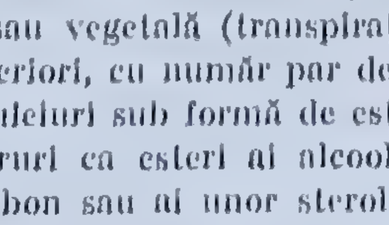
Acizi monocarboxilici alifatici

Acizii monocarboxilici alifatici sînt compuși în care gruparea carboxil este atașată la scheletul unui alcan. Numărul izomerilor este egal cu al alcoolilor posedînd un carbon mai puțin.

Proprietăți fizice. În seria acizilor monocarboxilici saturați aciclici liniari, termenii inferiori pînă la C_{10} sînt lichizi, iar peste C_{10} sînt solizi. Primii patru termeni sînt lichide

Tabelul 2

Denumirile unor acizi și sursa din care au fost izolați

Formulă	Denumire	Sursa
HCOOH	Acid formic	Furnicile roșii
CH_3COOH	Acid acetic	*Acetum* = oțet
$CH_3(CH_2)_3COOH$	Acid valerianic	Rădăcini de odolean *Valeriana officinalis*
$CH_3(CH_2)_7COOH$	Acid pelargonic	Ulei de mușcățel *Pelargonium roseum*
$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	Acid lauric	Dafin (*Laurus nobilis*)
HOOC—COOH	Acid oxalic	Măcriș (*Oxalis acetosela*)
HOOC—$(CH_2)_2$—COOH	Acid succinic	Chihlimbar (*Succinum*)
PhCH=CH—COOH	Acid cinamic	Scorțișoară (*Cinnamonum*)
PhCH—CH—COOH / HOOC—CH—CHPh	Acid truxilic	Frunzele de coca (*Erythroxylon-coca*)
$CH_3CH=CH-CH=CH-COOH$	Acid sorbic	*Sorbus Aneuparia*
	Acid fumaric	Fumariță (*Fumaria officinalis*)

Istoric. Răspîndire. Așa cum s-a menționat, singurul acid cunoscut din antichitate este acidul acetic. În a doua parte a sec. XVIII, Scheele a izolat un număr relativ mare de acizi organici din compuși naturali, printre care acidul malic din mere, acidul oxalic din măcriș, acidul citric din lămîi, acidul lactic din laptele acru. La începutul sec. al XIX-lea, Chevreuil a izolat din grăsimi acizii butiric, palmitic, stearic și oleic. **A.c.** sînt larg răspîndiți în compușii naturali de origine animală și vegetală, sub formă de esteri, mai puțin în stare liberă. Această răspîndire trebuie corelată cu stabilitatea lor chimică, acizii fiind produșii finali ai multor reacții de oxidare. Acizii monocarboxilici, cu 1—5 atomi de carbon, se găsesc în lichide de origine animală sau vegetală (transpirație, urină). Acizii intermediari sau superiori, cu număr par de atomi de carbon apar în grăsimi sau uleiuri sub formă de esteri ai glicerolului (gliceride) sau în ceruri ca esteri ai alcoolilor superiori cu 16—26 atomi de carbon sau ai unor steroli. Toți acizii care apar în stare naturală au număr par de atomi de carbon,

corozive cu miros pătrunzător. Acizii C_5—C_9 sînt uleiuri cu miros intens neplăcut, iar acizii superiori solizi sînt inodori. Acizii cu catenă normală prezintă o alternanță a punctelor de topire, cei cu număr par topindu-se la o temperatură mai ridicată decît omologii impari inferior și superior.

Alternanța punctelor de topire este explicată de structura cristalină a compușilor. Acizii cu catenă normală au structuri în zig-zag, catenele fiind așezate paralel în cristal cu grupele carboxil așezate cap la cap. Deoarece grupele metil din celălalt capăt al catenei, așezate tot cap la cap, interacționează doar prin forțe slabe van der Waals, pe cînd între grupele carboxil acționează legături puternice de hidrogen, planurile care conțin grupele metil reprezintă planuri de clivaj ale cristalului. Aceste planuri de clivaj ale cristalelor de **a.c.** formează în general un unghi cu axa longitudinală a cristalului. Acest unghi de înclinație determină forma cristalină a cristalelor de acizi. În general, unghiurile iau valorile de

Tabelul 3

Constantele fizice ale acizilor monocarboxilici liniari saturați

Acid	Formulă	p.t.	p.f./mmHg	d_4^{20}
Formic (metanoic)	$HCOOH$	+8,4	100,5	1,220
Acetic (etanoic)	CH_3COOH	+16,6	118,2	1,049
Propionic (propanoic)	CH_3CH_2COOH	—22,0	141,1	0,998
Butiric (butanoic)	$CH_3(CH_2)_2COOH$	—7,9	163,5	0,964
Valerianic (pentanoic)	$CH_3(CH_2)_3COOH$	—34,5	186,3	0,939
Capronic (hexanoic)	$CH_3(CH_2)_4COOH$	—3,9	205,8	0,922
Oenantic (heptanoic)	$CH_3(CH_2)_5COOH$	—7,5	223	0,918
Caprilic (octanoic)	$CH_3(CH_2)_6COOH$	+16,3	239,7	0,910
Pelargonic (nonanoic)	$CH_3(CH_2)_7COOH$	12,3	255,6	0,906
Caprinic (decanoic)	$CH_3(CH_2)_8COOH$	31,3	270	0,853*
Undecilic (undecanoic)	$CH_3(CH_2)_9COOH$	29	179/28	0,907
Lauric (dodecanoic)	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	44	299	0,848*
Miristic (tetradecanoic)	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	54,4	122/1	0,844*
Palmitic (hexadecanoic)	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	62,8	139/1	0,841*
Margaric (heptadecanoic)	$CH_3(CH_2)_{15}COOH$	61	227/100	0,857*
Stearic (octadecanoic)	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	69,6	160/1	0,839*
Arahic (eicosanoic)	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	75,3	205/1	—
Behenic (docosanoic)	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$	80	306/60	—
Lignoceric (tetracosanoic)	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$	86	—	—
Cerotic (hexacosanoic)	$CH_3(CH_2)_{24}COOH$	79	—	0,836*
Melisic (triacontanoic)	$CH_3(CH_2)_{28}COOH$	91	—	—

*d_4^{80}

63°, 53° și 90°. În forma „verticală", moleculele se rotesc liber în cristal în jurul axei longitudinale.

Așa cum se vede și din Tabelul 3, punctele de fierbere cresc în schimb monoton, odată cu creșterea masei molare a acidului. Punctele de fierbere anormal de ridicate ale a. e., comparativ cu alcanii având mase moleculare asemănătoare, indică asocierea moleculelor prin legături de hidrogen. În stare lichidă este favorizată formarea de dimeri cu structură ciclică :

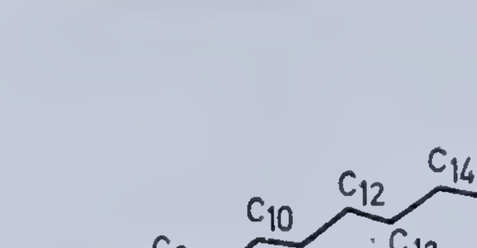
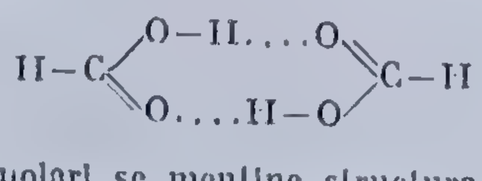


Fig. 1.



În solvenții nepolari se menține structura dimeră, pe cînd în solvenții polari acizii se găsesc ca monomeri. Acizii cu catena ramificată au temperaturi de topire și de fierbere mai scăzute decît cei liniari.

Densitatea acizilor scade odată cu creșterea lanțului hidrocarbonat din moleculă.

Primii trei termeni ai seriei, acizii formic, acetic și propionic, sînt miscibili cu apa. Acidul propionic este totuși considerat ca primul acid gras deoarece devine doar parțial solubil într-o soluție apoasă de clorură de calciu. Solubilitatea în apă scade odată cu creșterea catenei hidrocarbonate, iar de la acidul lauric (C_{12}), acizii devin practic insolubili în apă. Solubilitatea în apă a a. e. este rezultanta unei competiții între partea hidrofilă (grupa carboxil) și partea hidrofobă (restul hidrocarbonat). De aceea, odată cu lungimea catenei hidrocarbonate, scade solubilitatea acidului în apă. Acizii superiori se dizolvă în dizolvanții uzuali ai hidrocarburilor, de ex. eter, benzen, cloroform, tetraclorură de carbon.

Metode de preparare. Cele două procedee generale de preparare a acizilor carboxilici, aplicate și în cazul acizilor monocarboxilici din seria alifatică, sînt metode oxidative și saponificarea unor derivați funcționali ai acizilor.

Oxidarea parafinei este un procedeu mult utilizat la nivel industrial, aplicat în fază lichidă la 80—120°C (în prezență de săruri de mangan drept catalizator și cantități reduse de alcali), pentru a se obține acizi cu catenă normală, utilizați la fabricarea săpunului. Ca produse secundare se obțin alcooli superiori (care se pot oxida în continuare la acizi sau se pot utiliza ca atare la fabricarea de detergenți), precum și cetone care trebuie eliminate pentru a îndepărta mirosul produsului.

Alchenele reacționează cu agenții oxidanți energici (acid cromic sau permanganat de potasiu în mediu acid) cu ruperea dublei legături ; alchenele mono-, di- și trisubstituite formează acizi cu catene mai scurte decît alchena inițială.

Se mai pot prepara acizi prin oxidarea alcoolilor primari sau a aldehidelor :

$$RCH_2OH \xrightarrow{[O]} RCHO \xrightarrow{[O]} RCOOH$$

Cetonele se oxidează numai cu agenți oxidanți energici (ca acidul azotic) și formează amestecuri de acizi cu catene mai scurte, deoarece are loc ruperea catenei de atomi de carbon :

$$CH_3CH_2CH_2COCH_3 \xrightarrow{[O]} \begin{cases} \longrightarrow CH_3COOH + CH_3CH_2COOH \\ \longrightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + CO_2 + H_2 \end{cases}$$

Cel de al doilea procedeu general, saponificarea derivaților funcționali ai acizilor, se aplică la scară industrială, în special la obținerea acizilor grași din grăsimile și uleiurile vegetale ori animale, unde se găsesc sub formă de esteri ai glicerolului

Metoda hidrolitică se aplică de asemenea foarte frecvent la nitrili :

$$RCN + 2\,H_2O \longrightarrow RCOOH + NH_3$$

Grupa nitril se introduce ușor prin reacția derivaților halogenați alifatici reactivi cu cianuri alcaline, lungindu-se totodată catena de atomi de carbon cu o unitate.
O altă metodă analoagă cu caracter mai general este reacția de carbonatare a derivaților organometalici. Procedeul se utilizează cu precădere la derivații organoalcalini și organomagnezieni :

$$RLi + CO_2 \rightarrow RCO_2Li \xrightarrow{H^+} RCO_2H \xleftarrow{H^+} RCOOMgX \xleftarrow{CO_2} RMgX$$

În metoda carbonilării, studiată de Reppe, se realizează adiția oxidului de carbon la o alchenă în prezența apei, cu nichelcarbonil drept catalizator.

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O + CO \xrightarrow{Ni(CO)_4} CH_3CH_2COOH$$

Reacția are loc la 200—300°C și 150 at și, de asemenea, se lungește catena de atomi de carbon cu o unitate. Într-un mod oarecum similar se carbonilează și alcoolii, dar la temperaturi mai ridicate (300—500°C), la presiuni mai mari (300—700 at) și în prezență de catalizatori acizi (ex. acid fosforic) :

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$$

Carbonilarea alchenelor trisubstituite sau a alcoolilor terțiari, care sînt capabili de a forma carbocationi mai stabili, se face după metoda Koch (1957), cu acid formic în prezență de acid sulfuric concentrat.
Metoda se bazează pe reacția :

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} H_2O + CO$$

care generează agentul de carbonilare :

$$Me_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow{H^+} Me_2C^+{-}CH_2CH_3 \xrightarrow{CO} \longrightarrow Me_2C(\overset{+}{C}O)CH_2CH_3 \xrightarrow[-H^+]{H_2O} Me_2C(COOH)CH_2CH_3$$

Derivații trihalogenați geminali formează acizi prin hidroliză :

$$CHCl_3 + 3\,H_2O \xrightarrow[-3\,HCl]{} [HC(OH)_3] \xrightarrow[-H_2O]{} HCOOH$$

Prin hidroliză acidă, esterul acetilacetic formează două molecule de acid acetic. Deoarece esterul acetilacetic se poate mono- sau dialchila ușor prin tratarea derivatului său sodat cu halogenuri de alchil, compusul se poate utiliza la sinteza univocă de diverși acizi liniari sau ramificați :

$$CH_3CO{-}CHR{-}COOEt + H_2O \xrightarrow{HO^-} CH_3COOH + RCH_2COOH + EtOH$$

Metoda cu ester malonic este foarte asemănătoare deoarece prin hidroliza esterului alchilmalonic și decarboxilare parțială se obțin acizii monocarboxilici corespunzători :

$$RX + NaCH(COOEt)_2 \rightarrow RCH(COOEt)_2 \xrightarrow[-EtOH]{H_2O} \longrightarrow RCH(COOH)_2 \xrightarrow[-CO_2]{} RCH_2COOH$$

Reactii. Acizii monocarboxilici alifatici saturați sînt în general acizi slabi, fiind relativ puțin disociați în soluții apoase concentrate :

$$RCOOH + H_2O \rightleftarrows RCOO^- + H_3O^+$$

Echilibrul protolitic este deplasat spre forma neionizată și de aceea constantele de aciditate au valori mici, de ordinul 10^{-5}, care scad odată cu creșterea lungimii catenei, datorită efectului inductiv donor al grupelor alchil. Acidul formic, primul termen al seriei, este un acid mai tare decît omologii săi.

Tabelul 4

Constantele de aciditate (termodinamică) ale acizilor monocarboxilici liniari saturați

Acid	Formulă	$K_a \times 10^5$
Formic	$HCOOH$	17,72
Acetic	CH_3COOH	1,75
Propionic	CH_3CH_2COOH	1,33
Butiric	$CH_3(CH_2)_2COOH$	1,50
Valerianic	$CH_3(CH_2)_3COOH$	1,38
Capronic	$CH_3(CH_2)_4COOH$	1,32
Oenantic	$CH_3(CH_2)_5COOH$	1,28
Caprilic	$CH_3(CH_2)_6COOH$	1,27

A. c. reacționează în mod normal cu hidroxizi, oxizi sau carbonați alcalini, formînd sărurile corespunzătoare, care se caracterizează prin faptul că cele inferioare sînt în general solubile în apă. Cele superioare (săpunuri) au proprietatea de a fi detergenți, dizolvîndu-se micelar. Săpunurile de calciu și magneziu sînt insolubile în apă, din care cauză apele dure nu fac spumă cu săpunul. Sărurile formate cu unele metale tranziționale sînt necelectroliți, neflind ionizate. Prin tratarea sărurilor respective cu acizi anorganici tari se pun în libertate a. c. corespunzători. A. c. manifestă o stabilitate termică destul de mare. Acizii grași superiori pot fi distilați la presiune redusă fără descompunere. Sărurile acizilor suferă însă diverse reacții de descompunere termică. Sărurile de sodiu încălzite cu exces de hidroxid de sodiu se decarboxilează și formează hidrocarbura cu un atom de carbon mai puțin :

$$RCOONa + NaOH \rightarrow RH + Na_2CO_3$$

Procedeul se aplică cu rezultate bune la acetatul de sodiu, dar la omologii superiori conduce la amestecuri mai complexe de produși.
Încălzirea sărurilor de calciu conduce la formarea de cetone prin cetodecarboxilare :

$$(RCOO)_2Ca \xrightarrow{t^\circ} R_2CO + CaCO_3$$

Aplicînd acest procedeu la un amestec de sare de calciu a unui acid și formiat de calciu se obțin aldehide :

$$(CH_3COO)_2Ca + (HCOO)_2Ca \xrightarrow{t^\circ} 2\,CH_3CHO + 2\,CaCO_3$$

Acizii monocarboxilici saturați se mai caracterizează printr-o stabilitate remarcabilă la acțiunea agenților oxidanți, ceea ce determină dealtfel utilizarea, de exemplu, a acidului acetic ca solvent în unele reacții de oxidare. De asemenea, acizii monocarboxilici sînt destul de rezistenți la agenții reducători. Hidrogenarea grupei carboxil la alcool se realizează în condiții drastice, la 100—200 at și 200—250°C, folosind un catalizator de cupru-crom-oxid. Procedeul se aplică industrial la fabricarea alcoolului cetilic :

$$CH_3(CH_2)_{14}COOH \xrightarrow[-H_2O]{+2\,H_2} CH_3(CH_2)_{11}CH_2OH$$

Grupa carboxil manifestă un efect de orientare a substituției halogenilor în catena hidrocarbonată, activînd foarte mult carbonul vecin și rezultînd în această reacție α-haloacizi. Reacția are loc în prezență de fosfor roșu, intermediar formîndu-se halogenura acidă (Metoda Hell-Volhard-Zelinski) :

$$RCH_2COOH + Br_2 \xrightarrow{P} RCHBrCOOH + HBr$$

O reacție de degradare a acizilor monocarboxilici constă în tratarea sării de argint, suspendată în tetraclorură de carbon, cu brom sau iod, rezultînd derivatul halogenat inferior (metoda Hunsdiecker sau bromodecarboxilarea) :

$$RCOOAg + Br_2 \rightarrow RBr + AgBr + CO_2$$

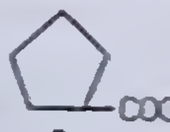
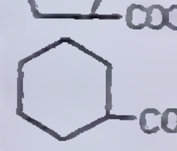
Transformarea acizilor monocarboxilici în derivații funcționali corespunzători (esteri, anhidride, cloruri acide, amide) se va descrie la fiecare derivat în parte. De asemenea, principalii acizi monocarboxilici alifatici sînt prezentați separat.

Acizi monocarboxilici aliciclici

În această grupă sînt cuprinși acizii care au grupa carboxil atașată la un ciclu saturat. Acizii din această clasă sînt de obicei substanțe solide, cristaline, puțin solubile în apă. Majoritatea acizilor aliciclici s-au izolat din petrol. Cantitativ predomină acizii cu inel ciclopentanic. Printre principalii acizi carboxilici aliciclici identificați în petrolul românesc de Nenițescu și Isăcescu sînt acidul ciclopentancarboxilic și acidul ciclopentilacetic.

Tabelul 5

Constantele fizice ale unor acizi monocarboxilici ciclici saturați

Acid	Formula	p.t.	p.f.	d_4^{25}
Ciclopropancarboxilic		19	184	1,0848
Ciclobutancarboxilic		—	195	1,0599
Ciclopentancarboxilic		−3	215,5	1,0235
Ciclohexancarboxilic		31	233	1,0044

Acizii carboxilici aliciclici cu cicluri hexaatomice se mai pot obține prin hidrogenarea acizilor aromatici.

Proprietățile chimice ale acestor acizi sînt foarte asemănătoare cu ale acizilor alifatici. Sărurile acizilor naftenici cu metale tranziționale sînt solubile în hidrocarburi, fiind de aceea utilizate drept catalizatori în oxidări.

Acizi monocarboxilici nesaturați

Acizii din această clasă conțin în molecula lor una sau mai multe legături multiple, duble sau triple.

Tabelul 6

Proprietățile fizice ale unor acizi monocarboxilici nesaturați

Acid	Formulă	p.t.	p.f.	*d*
Acrilic (propenoic)	$CH_2=CH-COOH$	13,3	141,9	1,062/16
Crotonic (*trans*-2-butenoic)	$CH_3-CH=CH-COOH$	72	189	0,973/72
Izocrotonic (*cis*-2-butenoic)	$CH_3-CH=CH-COOH$	15,5	169	1,031/15
Vinilacetic (3-butenoic)	$CH_2=CH-CH_2-COOH$	−39	163	1,013/15
Metacrilic (2-metilpropenoic)	$CH_2=C(CH_3)-COOH$	16	163	1,015/20
Cinamic (*trans*-3-fenilpropenoic)	$Ph-CH=CH-COOH$	133		
Alocinamic (*cis*-3-fenilpropenoic)	$Ph-CH=CH-COOH$	68		
Sorbic (2,4-hexadienoic)	$CH_3CH=CH-CH=CH-COOH$	134	125/20	
Oleic (*cis*-9-octadecenoic)	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	13,3	223/10	0,895/16
Elaidic (*trans*-9-octadecenoic)	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	51	225/10	0,871/70
Erucic (*cis*-13-docosenoic)	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$	34	254/10	0,860/55
Brasidic (*trans*-13-docosenoic)	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$	60		
Linolic (*cis,cis*-9,12-octadecadienoic)	$CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$	— 5	228/14	
Linolenic (*cis,cis,cis*-9,12,15-octadecatrienoic)	$CH_3CH_2CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7COOH$	−11	157/0,01	0,9046
α-Elaeostearic (*cis,trans,trans*-9,11,13-octadecatrienoic)	$CH_3(CH_2)_3CH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7COOH$	48	235/12	
β-Elaeostearic (*trans, trans, trans*-9,11,13-octadecatrienoic)	$CH_3(CH_2)_3CH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7COOH$	71		
Propiolic (propargilic)	$HC\equiv C-COOH$	18	144	1,1387/15

Metodele de sinteză a acestor acizi pot fi clasificate în două grupe mari : metode prin care se creează dubla legătură în molecula unor acizi şi metode de formare sau de introducere a unei grupe carboxil în molecula unui compus nesaturat. În cadrul procedeelor din prima grupă sînt cuprinse metodele de eliminare : dehidrohalogenarea acizilor halogenaţi şi deshidratarea hidroxiacizilor. Ambele metode au loc foarte uşor dacă grupa funcţională se găseşte în poziţia β faţă de grupa carboxil :

$$XCH_2CH_2COOH \xrightarrow[-HX]{} CH_2{=}CHCOOH$$

(X = halogen sau OH)

Un alt procedeu de sinteză a acizilor α,β-nesaturaţi constă în condensarea compuşilor carbonilici cu acizi sau derivaţi funcţionali ai acizilor. Prin metoda Perkin se face condensarea aldehidelor aromatice cu anhidride alifatice, de exemplu acidul cinamic se obţine prin condensarea benzaldehidei cu anhidridă acetică :

$$PhCHO + (CH_3CO)_2O \xrightarrow[-AcOH]{AcONa} PhCH{=}CHCOOH$$

Metoda Knoevenagel constă în tratarea compuşilor carbonilici alifatici cu acid malonic în prezenţa unei amine secundare sau terţiare. Astfel, prin reacţia crotonaldehidei cu acid malonic, rezultă acid sorbic (acid hexa-2,4-dienoic).
Din al doilea grup de metode face parte oxidarea aldehidelor nesaturate. Oxidarea trebuie efectuată cu oxid de argint care nu atacă dubla legătură, ci numai gruparea aldehidică :

$$CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow{Ag_2O} CH_3CH{=}CHCOOH$$

Pentru prepararea acizilor nesaturaţi neconjugaţi se pleacă de la halogenuri nesaturate care fie (dacă au halogen reactiv) se tratează cu cianură alcalină urmată de hidroliza nitrilului, fie se transformă în derivat alcalin sau organomagnezian care apoi se carbonatează (v. formula) :

$$CH_2{=}CHCH_2Cl \begin{cases} \xrightarrow{+NaCN} CH_2{=}CHCH_2CN \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2COOH \\ \xrightarrow{+Mg} CH_2{=}CHCH_2MgCl \xrightarrow{+CO_2} CH_2{=}CHCH_2CO_2MgCl \xrightarrow{H_2O} CH_2{=}CHCH_2COOH \end{cases}$$

Procedeul de carbonatare se aplică în special la sinteza acizilor acetilenmono- sau dicarboxilici :

$$HC{\equiv}CNa + CO_2 \longrightarrow HC{\equiv}C{-}COONa \xrightarrow[-NaOH]{H_2O} HC{\equiv}C{-}COOH$$

Acizii nesaturaţi sînt în general acizi mai tari decît acizii saturaţi, datorită efectului exercitat de dubla legătură. Acest efect este maxim în poziţie conjugată la acizii α,β-nesaturaţi şi scade cu creşterea distanţei dintre grupa carboxil şi dubla sau tripla legătură.
Acizii nesaturaţi prezintă în general reactivitatea chimică normală a celor două grupe funcţionale — grupa carboxil şi legătura multiplă. Acizii β,γ-nesaturaţi, încălziţi la temperaturi moderate (100°), în prezenţă de hidroxizi alcalini, suferă o izomerizare prin migrarea dublei legături în poziţia conjugată. Acidul vinilacetic se transformă total în acid crotonic :

$$CH_2 = CH{-}CH_2{-}COOH \longrightarrow CH_3{-}CH = CH{-}COOH$$

Tabelul 7

Constantele de aciditate ale acizilor monocarboxilici nesaturaţi

Acid	Formulă	$K_a \times 10^5$
Acrilic	$CH_2{=}CH{-}COOH$	5,56
Vinilacetic	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}COOH$	4,62
4-Pentenoic	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$	2,11
5-Hexenoic	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$	1,90
Crotonic	$CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$	2,04
Angelic	$CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}COOH$	5,01
Tiglic	$CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}COOH$	0,96

La acidul β,γ-pentenoic se ajunge însă la un echilibru :

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}COOH \rightleftharpoons \underset{25\%}{} \rightleftharpoons CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}COOH \quad (75\%)$$

Substituenţii alchil în poziţia γ par să favorizeze într-o anumită măsură izomerul neconjugat, pe cînd substituenţii alchil în poziţia α stabilizează izomerul conjugat. Evident că mecanismul acestei izomerizări este carbanionic, iar migrarea dublei legături este rezultatul respingerii electrostatice dintre carbanionul format şi ionul carboxilat (prezent pentru că se lucrează în mediu bazic) :

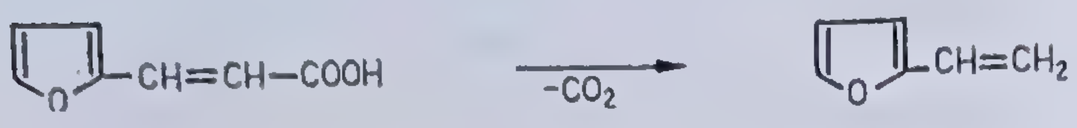
$$CH_2 = CH{-}CH_2{-}COO^- \xrightarrow{HO^-} \longrightarrow \overset{\downarrow}{CH_2} = CH{-}\overset{\downarrow}{CH}{-}COO^- \xrightarrow[HOH]{} \longrightarrow \underset{HOH}{\overset{\cdot\cdot}{CH_2}}{-}CH = CH{-}COO^- \xrightarrow[-HO^-]{} CH_3CH = CHCOO^-$$

Migrarea dublei legături se poate face şi printr-un mecanism carbocationic, aşa cum au demonstrat Neniţescu, Glatz şi Gavăt, la alchilarea benzenului cu acizi α,β-nesaturaţi, în prezenţă de clorură de aluminiu. Grupa fenil se ataşază la grupa metilenică cea mai îndepărtată de grupa carboxil :

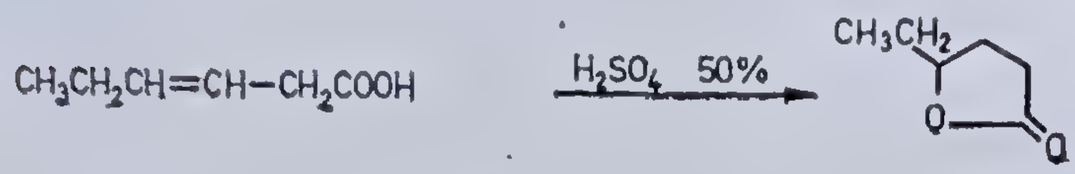
$$CH_3CH_2CH_2CH{=}CHCOOH + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} \longrightarrow CH_3CH(C_6H_5)CH_2CH_2CH_2COOH$$

Dubla legătură se deplasează în sens opus migrării în cataliză bazică, prin migrări succesive de ioni de hidrură, provocate de efectul inductiv al grupei carboxil neionizată în mediul acid.
Prin încălzirea acizilor α,β-nesaturaţi la temperaturi mai ridicate, în prezenţă de cupru metalic sau săruri de cupru şi în mediu bazic, se produce decarboxilarea. Procedeul are aplicaţii mai extinse în seria aromatică şi heterociclică, fiind utilizat la sinteza unor monomeri vinilici, de exemplu la

sinteza vinilfuranului prin decarboxilarea termică a acidului β-(2-furil)acrilic:

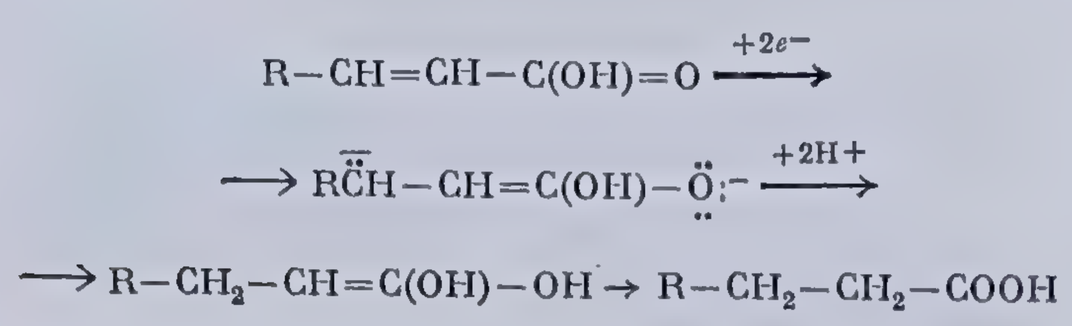


Acizii β,γ- sau γ,δ-nesaturați se lactonizează prin tratarea cu acid sulfuric 50% la temperatura camerei, rezultînd cicluri penta- sau hexaatomice:



Acizii α,β-nesaturați cu catenă mai lungă de 4 atomi se lactonizează și ei în prezență de acid sulfuric, dar prin încălzire la cca 140°, cînd se produce izomerizarea cationică, înainte de lactonizarea propriu-zisă.

Mai trebuie amintit că acizii α,β-nesaturați dau reacții de adiție 1,4 și se pot așadar hidrogena prin tratare cu amalgam de sodiu și apă:



Principalii acizi din această clasă, acizii acrilic, metacrilic, crotonic, cinamic, oleic, sînt prezentați separat. Mulți dintre acizii nesaturați se găsesc în uleiuri naturale. Acidul erucic, *cis*-$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}COOH$, se găsește în uleiul de rapiță și muștar. Ca și în cazul perechii oleic-elaidic, și în acest caz, izomerul *trans*, acidul brasidic, nu se găsește în natură.

Acidul linolic (acid *cis*, *cis*-9,12-octadecadienoic) și acidul linolenic (acid *cis*, *cis*, *cis*-9, 12, 15-octadecatrienoic) se găsesc în uleiul de in. Acidul elaeostearic (acid 9, 11, 13-octadecatrienoic) izolat din uleiul de tung este printre puțini acizi care se găsesc în stare naturală ca izomer *trans*.

De asemenea, s-a izolat un număr apreciabil de acizi cu triplă legătură: acidul tariric (acid 6-octadecinoic), $CH_3(CH_2)_{10}C{\equiv}C{-}(CH_2)_4COOH$; acidul matricaria (acid *cis*, *cis*-deca-2,8 dien-4,6-diinoic), care se află sub formă de ester metilic în uleiul din florile de mușețel, $CH_3{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}COOH$; în fine, antibioticul micomicina (acid *trans*,*cis*-trideca-3,5,7,8-tetraen-10,12-diinoic),

$$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH{=}C{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CHCH_2COOH$$

Acizi monocarboxilici aromatici. Acizii monocarboxilici aromatici sînt compuși în care grupa carboxil este atașată direct de un nucleu aromatic. De multe ori acești acizi sînt considerați ca acizi saturați, deoarece au proprietăți foarte asemănătoare cu acizii alifatici.

Acizii aromatici sînt substanțe cristaline, cu punete de topire destul de ridicate, cu solubilități reduse în apă la rece, dar mult mai solubili la cald, putînd fi recristalizați din apă. Puțini acizi aromatici există sub formă de esteri în unele rășini și balsamuri (acizii benzoic, galic, salicilic), dar majoritatea sînt substanțe sintetice. Acizii aromatici se pot prepara prin oxidarea hidrocarburilor aromatice cu catenă laterală.

Tabelul 8

Constantele fizice ale acizilor monocarboxilici aromatici

Acid	Formulă	p.t.	p.f.
Benzoic	C_6H_5COOH	121,7	249,2
o-Toluic	$CH_3C_6H_4COOH$	104	250
m-Toluic	$CH_3C_6H_4COOH$	110	263
p-Toluic	$CH_3C_6H_4COOH$	180	275
Fenilacetic	$C_6H_5CH_2COOH$	76	265
α-Naftoic	$C_{10}H_7COOH$	160	
β-Naftoic	$C_{10}H_7COOH$	184	

Indiferent de lungimea catenei hidrocarbonate laterale, oxidarea se face la atomul de carbon atașat de nucleul aromatic:

$$PhCH_2CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{[O]} (PhCOCH_3) \xrightarrow[-H_2O]{[O]} PhCOOH + CO_2$$

Oxidarea se realizează cu o varietate de agenți oxidanți, printre care clor, acid azotic, dicromat de potasiu, permanganat de potasiu sau cu aer în prezență de catalizatori ca pentoxidul de vanadiu. Acidul benzoic se obține industrial suflînd aer prin toluen la 100°C și 5 at în prezență de naftenat de cobalt drept catalizator. Acetofenona sau acetonaftona (formate prin acetilarea Friedel-Crafts a benzenului sau naftalinei) se oxidează la acizii carboxilici corespunzători prin tratare cu hipoclorit alcalin:

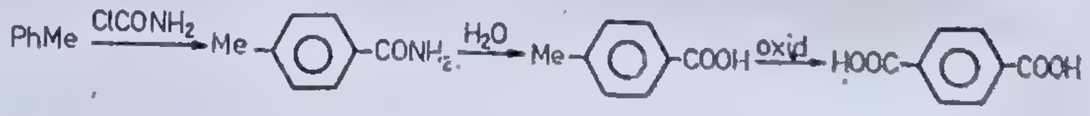
$$PhCOCH_3 \xrightarrow{ClO^-} PhCOCCl_3 \xrightarrow{NaOH} PhCOONa + CHCl_3$$

Obținerea acizilor carboxilici prin substituție electrofilă se poate realiza (*i*) cu BrCN și $AlCl_3$ la alchilbenzeni sau eteri fenolici, sau (*ii*) cu $Cl_3C{-}CN$ și $AlCl_3$ la hidrocarburi, rezultînd nitrili în ambele cazuri.

O altă metodă (*iii*) este reacția cu fosgen, dar ea duce la cetone ca produși secundari; mai bună este reacția cu clorură de oxalil:

$$ArH + ClCO{-}COCl \xrightarrow[-CO]{AlCl_3} ArCOCl \xrightarrow{H_2O} ArCOOH$$

sau sinteza Gattermann a amidelor și acizilor cu cloruri de carbamil, folosită pentru obținerea industrială a acidului tereftalic:



Se mai poate aplica reacția Sandmayer de obținere a nitrililor aromatici din săruri de diazoniu și cianură cuproasă, urmată de hidroliză, ori carbonatarea halogenurilor de arilmagneziu. Acidul β-naftoic se poate obține din acid β-naftalinsulfonic și cianuri alcaline cu hidroliza ulterioară a β-naftonitrilului rezultat:

$$\beta\text{-}C_{10}H_7{-}SO_3H + NaCN \xrightarrow[-NaHSO_3]{} \beta\text{-}C_{10}H_7{-}CN \xrightarrow{H_2O} \beta\text{-}C_{10}H_7COOH$$

Carbonatarea directă a nucleului se poate realiza cînd acesta este activat, în general prin prezența a 1—2 grupe hidroxil. Metoda Kolbe constă în tratarea sării alcaline a unui fenol cu dioxid de carbon la temperaturi relativ ridicate, urmată de acidularea carboxilatului rezultat. Procedeul se aplică industrial la fabricarea acidului salicilic prin carbonatarea fenoxidului de sodiu la 140—170°C și 7—10 at.

Din punct de vedere al proprietăților chimice, acizii monocarboxilici aromatici se aseamănă foarte mult cu acizii monocarboxilici alifatici. În plus, acizii aromatici prezintă proprietățile tipice ale nucleului aromatic. O caracteristică gene-

rală a acizilor aromatici este tăria lor acidă, superioară acizilor din seria alifatică, datorită unui efect de conjugare al grupei carboxil cu nucleul benzenic.

Tabelul 9

Constantele de aciditate ale acizilor aromatici

Acid	$K_a \times 10^5$
Benzoic	6,3
o-Toluic	1,3
m-Toluic	5,2
p-Toluic	4,5
α-Naftoic	2
β-Naftoic	6,8

Acizi di- și policarboxilici. Acizii di- și policarboxilici sînt substanțe solide. În seria acizilor dicarboxilici alifatici, cu grupele carboxil terminale, se observă o alternanță similară a punctelor de topire ca în seria omoloagă a acizilor monocarboxilici, dar mult mai accentuată. Termenii cu număr par de atomi de carbon se topesc la temperaturi mult mai ridicate decît cei impari.

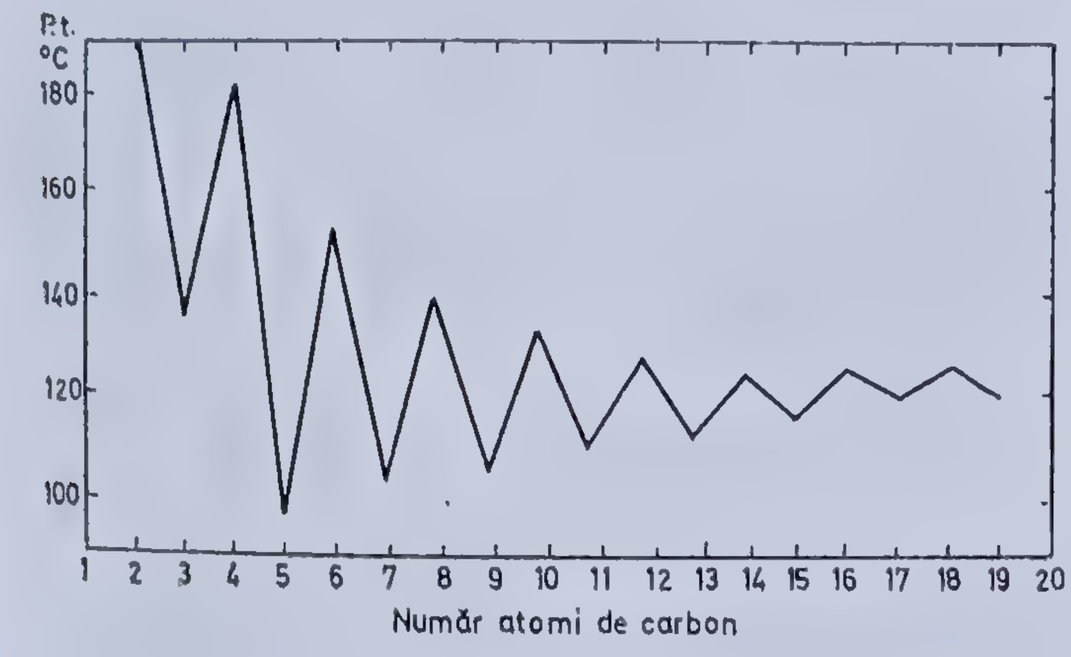


Fig. 2

Pe măsură ce crește catena de atomi de carbon, punctele de topire ale acizilor cu număr par de atomi de carbon scad și diferențele se nivelează.
Solubilitatea în apă a acizilor dicarboxilici este în general mai mare decît a acizilor monocarboxilici. În seria acizilor dicarboxilici alifatici se observă că termenii cu număr impar de atomi de carbon au solubilități în apă mai mari decît termenii cu număr par de atomi de carbon.

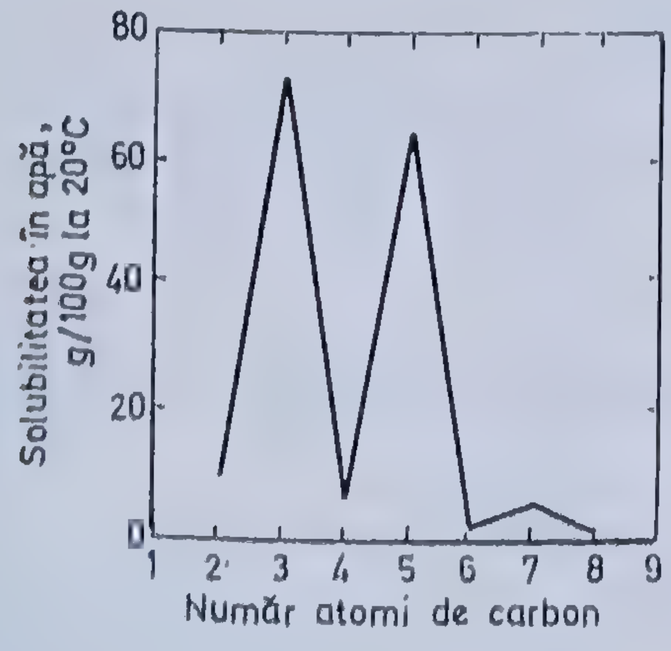


Fig. 3

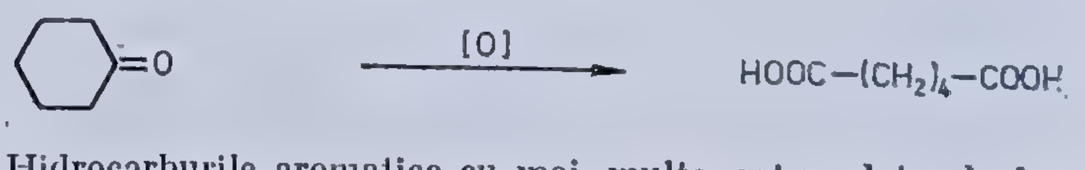
De remarcat că această alternanță este inversă decît aceea a punctelor de topire, dar denotă aceeași stare de fapt: forțele intermoleculare în cristal sînt mai mari la acizii cu număr par de atomi de carbon, care trec mai greu în stare lichidă, fie prin topire, fie prin dizolvare. Și în acest caz, odată cu creșterea lungimii catenei de atomi de carbon, diferențele de solubilitate în apă se atenuează.

Tabelul 10

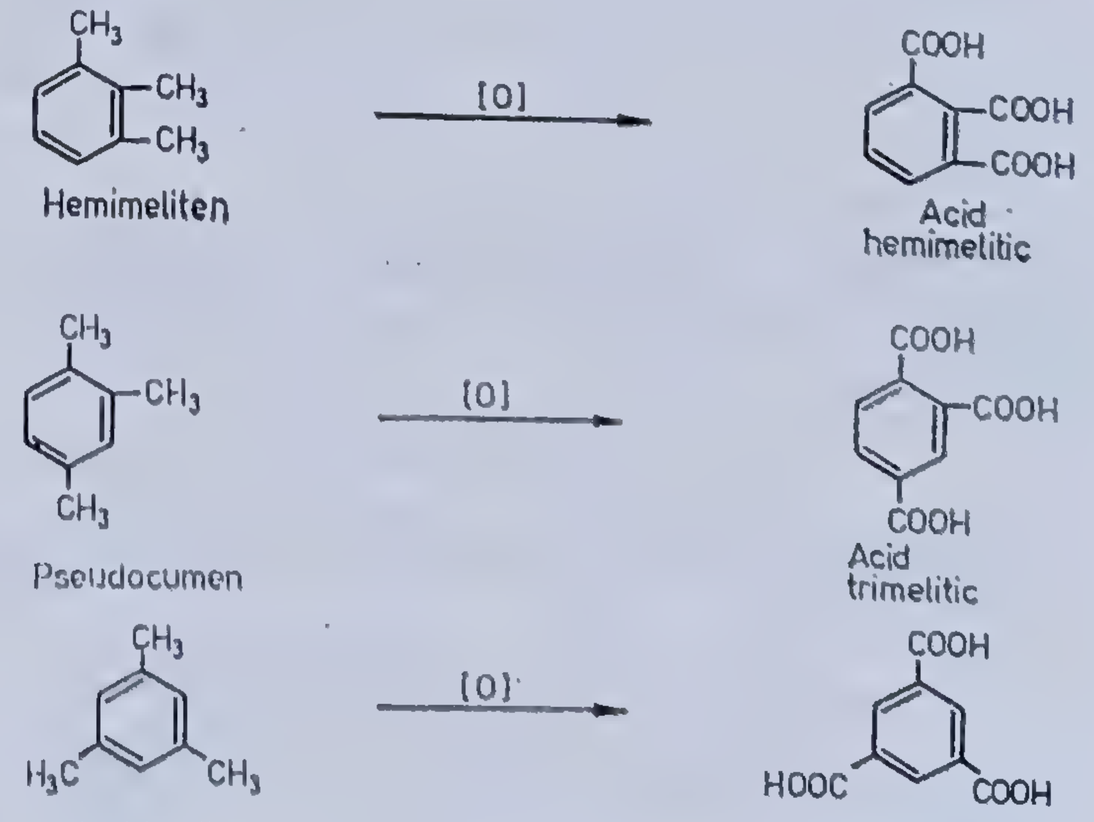
Constantele fizice ale acizilor dicarboxilici alifatici

Acid	Formula	p.t.	Solubilitate în apă la 20°, %
Oxalic	HOOC—COOH	189,5	8,6
Malonic	HOOC—CH_2—COOH	135,6	73,5
Succinic	HOOC—$(CH_2)_2$—COOH	185	5,8
Glutaric	HOOC—$(CH_2)_3$—COOH	97,5	63,9
Adipic	HOOC—$(CH_2)_4$—COOH	153	1,5
Pimelic	HOOC—$(CH_2)_5$—COOH	105	5,0
Suberic	HOOC—$(CH_2)_6$—COOH	140	0,16
Acelaic	HOOC—$(CH_2)_7$—COOH	108	0,24
Sebacic	HOOC—$(CH_2)_8$—COOH	134	0,10

Acizii dicarboxilici cu număr par de atomi de carbon au molecule plane și centrosimetrice, în timp ce moleculele acizilor dicarboxilici cu număr impar de atomi de carbon au o formă răsucită și o axă de simetrie binară.
Grupele carboxil formează unghiuri de 60° între ele. Această structură conferă acizilor dicarboxilici cu număr impar de atomi de carbon un conținut energetic mai mare decît al celor cu număr par de atomi de carbon, ceea ce explică, în parte, alternanța punctelor de topire.
Metodele de sinteză a acizilor dicarboxilici se încadrează în metodele generale de sinteză a compușilor carboxilici. Merită menționată reacția de oxidare a cetonelor ciclice, cu acid azotic sau permanganat de potasiu. Astfel se obține acid adipic prin oxidarea ciclohexanonei:

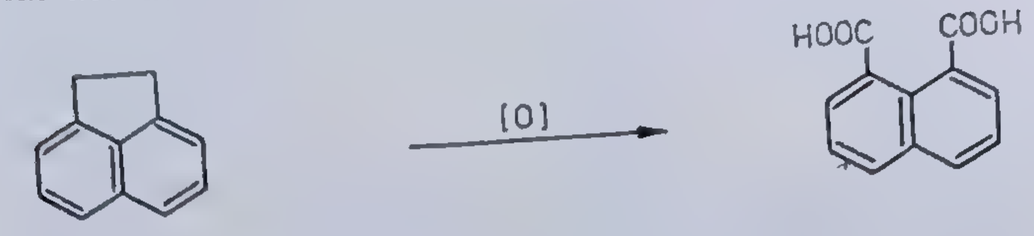


Hidrocarburile aromatice cu mai multe catene laterale formează prin oxidare acizii di- sau policarboxilici respectivi. Pe lîngă sinteza cunoscută a acizilor ftalici prin oxidarea xilenilor, se mai prepară pe această cale acizi benzentricarboxilici prin oxidarea trimetilbenzenilor:



Fenantrenul se oxidează cu acid cromic şi formează acid difenic (acid *o, o'*-difenildicarboxilic):

iar acenaftenul formează acid naftalic:



Acizii dicarboxilici sînt acizi mai tari decît acizii monocarboxilici. Avînd două grupe carboxil, ei disociază în două trepte. Diferenţa dintre constantele de aciditate ale primei trepte (K_1) şi ale celei de a doua trepte (K_2) este de cel puţin un ordin de mărime, şi de obicei este de ordinul 10^{-3}—10^{-5}.

Tabelul 11

Constantele de aciditate ale unor acizi dicarboxilici

Acid	$K_1 \times 10^5$	$K_2 \times 10^6$
Oxalic	5900	64
Malonic	149	2,0
Succinic	6,4	3,3
Glutaric	4,5	3,8
Adipic	3,8	3,9
Pimelic	3,3	3,8
Suberic	3,0	4,0
Acelaic	2,8	4,0
Sebacic	2,7	2,5
Fumaric	100	30
Maleic	1500	0,26
Ftalic	121	—
Izoftalic	28,7	—

Aciditatea foarte mare a acidului oxalic este determinată de conjugarea grupelor carboxil învecinate. Efectul acidifiant al grupei carboxil asupra celeilalte se reduce însă cu creşterea distanţei dintre cele două grupe, fiind maxim la acidul oxalic şi nivelîndu-se la acidul pimelic. Acizii dicarboxilici formează două serii de săruri — acide şi neutre. La fel formează mono- şi diesteri.

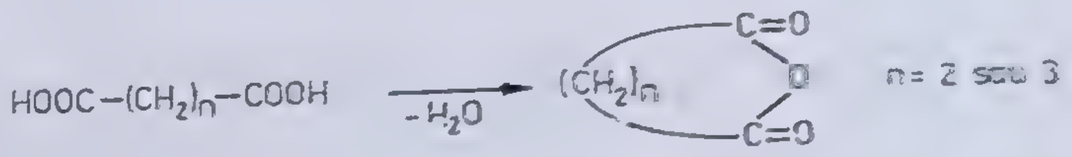
Caracteristic acizilor dicarboxilici este comportarea lor termică, dependentă de poziţiile relative ale grupelor carboxil. Acidul oxalic se descompune la încălzire în prezenţă de acid sulfuric concentrat în oxid de carbon, dioxid de carbon şi apă:

$$HOOC-COOH \rightarrow CO + CO_2 + H_2O,$$

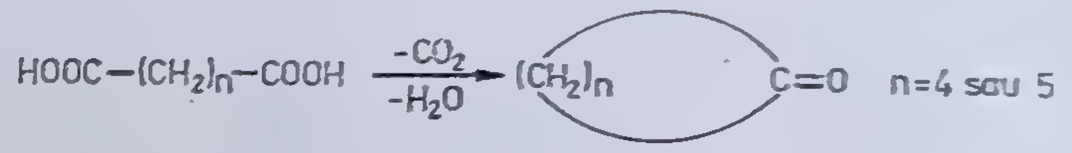
dar în mediu neutru (glicerol) se decarboxilează la acid formic. Acizii 1, 3-dicarboxilici se decarboxilează uşor prin încălzire la 120—150°C:

$$HOOC-CH_2-COOH \rightarrow CH_3COOH + CO_2$$

Acizii 1,4- şi 1,5-dicarboxilici se deshidratează uşor intramolecular şi formează anhidride ciclice cu cicluri de 5 sau 6 atomi. Reacţia are loc extrem de uşor dacă se încălzeşte acidul în prezenţă de anhidridă acetică, cu rol de agent deshidratant:



Acizii 1,6- şi 1,7-dicarboxilici încălziţi cu anhidridă acetică formează cetone ciclice cu cicluri de 5 sau 6 atomi, prin eliminarea unei molecule de dioxid de carbon:



Cetonele ciclice se obţin şi prin distilarea uscată a sărurilor de calciu ale acizilor dicarboxilici respectivi (Wislicenus). Prin încălzire blîndă cu anhidridă acetică, acizii dicarboxilici superiori formează anhidride macromoleculare.

Acizii dicarboxilici sînt materii prime extrem de importante în industria fibrelor sintetice, deoarece formează poliesteri şi, respectiv, poliamide, prin policondensare cu polioli sau poliamine.

Principalii acizi dicarboxilici sînt trataţi separat. Mai trebuie menţionat acidul sebacic $HOOC-(CH_2)_8-COOH$, care se obţine prin descompunerea termică a ricinoleatului de sodiu, alături de 2-octanol, şi care se utilizează sub formă de esteri ca plastifiant.

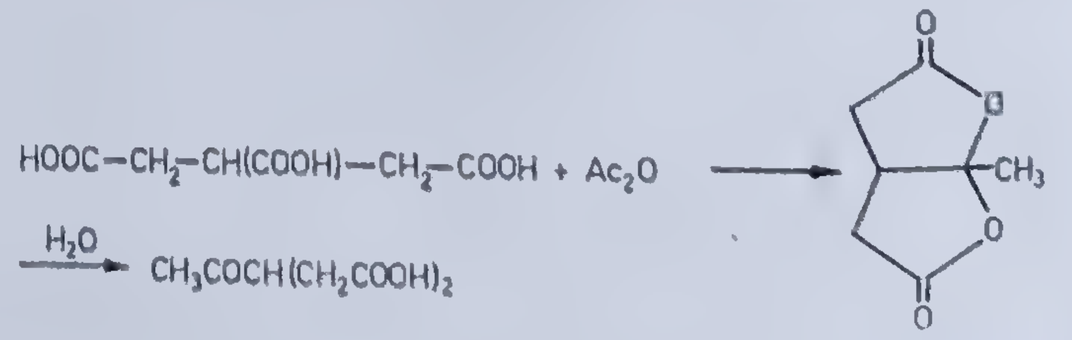
Acidul tricarbalilic (acid propantricarboxilic), identificat şi într-o serie de extracte, se obţine fie din 1,2,3-tribromopropan prin substituţie cu cianură de sodiu şi hidroliză:

$$BrCH_2-CHBr-CH_2Br \xrightarrow[-NaBr]{NaCN} NC-CH_2-CH(CN)-CH_2-CN \xrightarrow{H_2O} HOOC-CH_2-CH(COOH)-CH_2-COOH$$

fie din acid citric, care prin deshidratare formează acid aconitic şi care se hidrogenează la acid tricarbalilic:

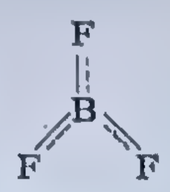
$$HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2COOH \xrightarrow{-H_2O} HOOC-CH_2-C(COOH)=CH-COOH \xrightarrow[Na(Hg)+H_2O]{[H]} HOOC-CH_2-CH(COOH)-CH_2-COOH$$

Prin încălzire cu anhidridă acetică se formează o dilactonă care la hidroliză conduce la acidul γ-cetoglutaric:

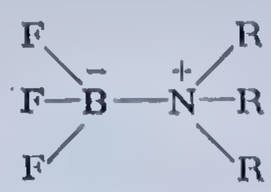


Acidul melitic (acid benzenhexacarboxilic) se formează prin oxidarea cu acid azotic a grafitului sau a cărbunelui activ, confirmînd prin această reacţie structura grafitului.

ACIZI LEWIS, substanțe capabile să accepte perechi de electroni, stabilind o legătură chimică suplimentară cu donorul (numit bază Lewis). Rezultă că **a.L.** sînt constituiți din molecule care au orbitali vacanți. Cel mai simplu **a. L.** este protonul; alte exemple sînt halogenurile de bor, clorura de aluminiu, ionii metalelor tranziționale. Capacitatea de a accepta perechea de electroni, deci tendința de a reacționa cu molecule donoare, variază de la compus la compus. Compușii cu octet incomplet, cum sînt borina, BH_3, halogenurile de bor, BX_3, triorganoboranii, BR_3, ca și compușii analogi ai aluminiului sînt excelenți **a.L.**: acceptînd o pereche de electroni, borul realizează octetul electronic și numărul de coordinare maxim, cu hibridizare sp^3. Donorii pot fi amine, fosfine, eteri, sulfuri organice, compuși heterociclici, iar compușii formați sînt ilustrați de exemple ca $H_3B:PR_3$, $Cl_3B:NR_3$, $F_3B:O(C_2H_5)_2$. Există diferite modalități de scriere a aducților formați între acizi și baze Lewis: a) simplu, ca aducți, separînd acidul și baza Lewis printr-un punct $H_3B\cdot PR_3$; b) indicînd punerea în comun a unei perechi de electroni $H_3B:PR_3$; c) indicînd formarea unei legături donor-acceptor $H_3B\leftarrow PR_3$; sau d) indicînd formarea unei legături polare $H_3B^{-}-{}^{+}PR_3$. Toate aceste formulări sînt considerate echivalente și pot fi utilizate fără rezerve. Tăria relativă de **a.L.** scade în ordinea $BBr_3 > BCl_3 > BF_3$. Această ordine este inversă față de capacitatea halogenilor de a forma legături π intramoleculare, prin delocalizarea unei perechi de electroni neparticipanți de la halogen, în orbitalul vacant al borului. Dacă în molecula acidului Lewis există o asemenea legătură π intramoleculară, ea dispare prin formarea aductului acid-bază Lewis



legătura π intramoleculară acid Lewis



aduct acid-bază Lewis

A.L. de tipul halogenurilor pot adiționa un număr suplimentar de anioni de halogen (baze Lewis) formînd anioni complecși:

$$BF_3 + F^- \rightarrow [BF_4]^-$$

$$AlCl_3 + Cl^- \rightarrow [AlCl_4]^-$$

Introducerea noțiunilor de acid și bază Lewis a reprezentat o generalizare, pe baza teoriei electronice, a concepțiilor despre acizi și baze. Analogia cu acizii și bazele de tip clasic (pe baza disocierii protolitice) se manifestă, de exemplu, în posibilitatea de a titra un acid Lewis cu o bază Lewis: BCl_3, $SnCl_4$ dizolvate în benzen sau clorbenzen se pot titra cu trimetilamina sau piridina în prezența unor indicatori. După Lewis reprezintă reacții de neutralizare atît formarea unui aduct între un donor și un acceptor de electroni, prin formarea unei legături covalente (donor-acceptor):

$$A + :B \rightarrow A:B$$

unde: A — acid, B — bază Lewis, cît și reacția de înlocuire, prin ruperea unei legături covalente și formarea unei noi legături:

$$A:X + :B \rightarrow A:B + X:$$

În acest sens se pot defini **a.L.** în reacții ca:

$$H-Cl + HOH \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^- \qquad \text{(protonul din HCl)}$$

$$H_3O^+ + :OH^- \rightleftharpoons 2\,H_2O \qquad \text{(protonul din } H_3O^+\text{)}$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3 \qquad \text{(protonul din } NH_4^+\text{)}$$

$$H_3O^+ + :NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O \qquad \text{(protonul din } H_3O^+\text{)}$$

În toate cele patru reacții se rupe o legătură covalentă și se formează o nouă legătură: molecula H_2O și ionul OH^- funcționează ca baze Lewis față de **a.L.** indicați. În mod asemănător pot fi tratate reacțiile trifluorurii de bor (acid Lewis) cu diferiți donori (baze Lewis), adică formarea de aducți:

$$BF_3 + :NH_3 \rightleftharpoons F_3B:NH_3$$

$$BF_3 + :O(C_2H_5)_2 \rightleftharpoons F_3B:O(C_2H_5)_2$$

sau reacțiile de înlocuire:

$$F_3B:O(C_2H_5)_2 + :NH_3 \rightleftharpoons F_3B:NH_3 + O(C_2H_5)_2$$

Ultima reacție sugerează că azotul din amoniac este un donor (bază Lewis) mai puternic decît oxigenul din eterul etilic, cel puțin față de trifluorura de bor. Concepția electronică a lui Lewis despre acizi și baze se aplică nu numai reacțiilor din soluție (de exemplu solvatarea trifluorurii de bor în soluție eterică), ci și unor reacții în absența solventului (de exemplu reacția trifluorurii de bor cu amoniacul). **A.L.** prezintă importanță deosebită, datorită rolului lor de catalizatori în numeroase sinteze organice ($AlCl_3$, BF_3 etc.). Aceasta se datorește faptului că ionii de carboniu sînt **a.L.** foarte puternici. Molecule cu capacitate mare de a accepta ioni de halogen, ca: SbF_5, $AlCl_3$ (**a.L.** puternici), pot extrage halogenii din molecule organice generînd ioni de carboniu. Un caz particular este formarea ionilor de acil:

$$CH_3COCl + AlCl_3 \rightarrow CH_3CO^+ + AlCl_4^-$$

care vor manifesta caracter de **a.L.**, atacînd pozițiile nucleofile ale moleculelor organice. De aceea, **a.L.** vor cataliza reacțiile de acilare ca și alte reacții care implică ioni de carboniu drept intermediari. Comportare de **a.L.** manifestă și unii compuși ai siliciului, în special tetrafluorura, după cum demonstrează reacțiile:

$$SiF_4 + NR_3{}^+F^- \rightarrow [R_3N]^+[SiF_5]^-$$

$$SiF_4 + 2\,HF \rightarrow H_2[SiF_6]$$

sau compușii anorganici și organici ai stanilului:

$$SnCl_4 + 2\,Cl^- \rightarrow [SnCl_6]^{2-}$$

$$R_3SnCl + Cl^- \rightarrow [R_3SnCl_2]^-$$

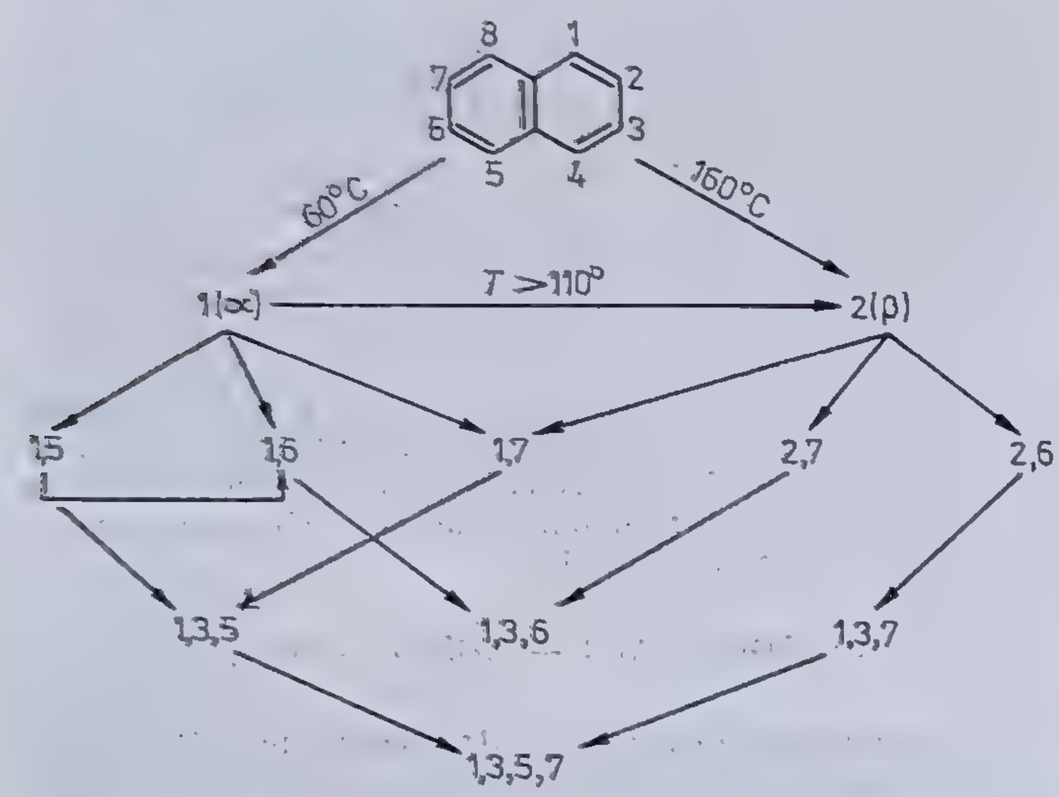
Elementele grupei a V-a, de exemplu fosforul și arsenul, se comportă ca **a.L.** în treaptă pentavalentă. Pentaclorura de fosfor este un acceptor de anioni Cl^- atît de puternic, încît formarea ionului $[PCl_6]^-$ are loc chiar între molecule identice, iar în stare solidă acest compus are structură ionică (hexaclorofosfat de tetraclorofosfoniu):

$$PCl_5 + PCl_5 \rightarrow [PCl_4]^+[PCl_6]^-$$

Comportarea ca **a.L.** a pentahalogenurilor din grupa a V-a este demonstrată de formarea anionului $[PF_6]^-$, a aductului $PCl_5\cdot py$ (py = piridină) și a ionilor $[AsF_6]^-$, $[SbCl_6]^-$, $[SbF_6]^-$ etc. Numeroase alte exemple de **a.L.** pot fi găsite în descrierile diferitelor elemente. V. și *Aduct, Solvatare, Teoria acizilor și bazelor, Baze.*

Bibl.: Purcell, K. F., Kotz, J. C., *Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders Co., Philadelphia, 1977; Hamm, D. I., *Fundamental Concepts of Chemistry*, Meredith Corp., New York, 1969.

ACIZI NAFTALINSULFONICI, derivați ai naftalinei cu formula generală $C_{10}H_{8-n}(SO_3H)_n$, în care $n = 1, 2, 3, 4$. Sînt produși cristalini, solubili în apă, acizi minerali și soluții apoase alcaline. Sulfonarea naftalinei are loc după schema de mai jos, cifrele indicînd pozițiile pe care le ocupă grupele sulfonice.



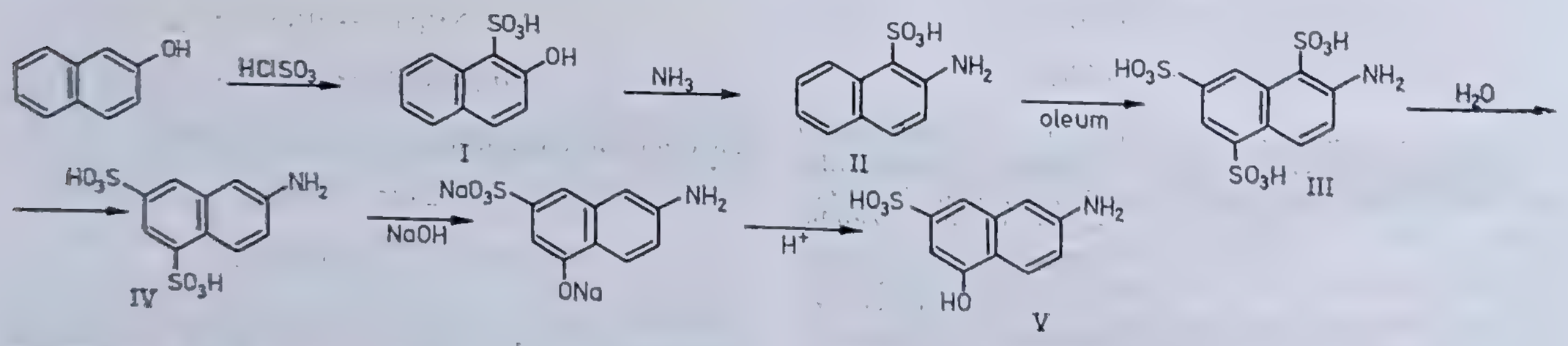
Acizii di- și polisulfonici se obțin prin sulfonarea cu oleum a acizilor monosulfonici, la temperaturi și durate diferite ale procesului. În general grupa sulfonică intră în pozițiile α la folosirea unui agent de sulfonare mai energic, la temperaturi mai scăzute și la o durată mai scăzută a procesului, decît în cazul introducerii ei în poziția β. La sulfonarea naftalinei, structura acizilor di- și polisulfonici satisface regula lui Armstrong și Winn: nu se obțin acizi sulfonici în care grupele sulfonice se găsesc, una față de cealaltă, în pozițiile *orto*, *para* sau *peri*, iar cea de-a doua grupă sulfonică intră întotdeauna în nucleul nesubstituit. Dintre **a.n.** un interes aplicativ deosebit îl prezintă acidul naftalin-2-sulfonic și acidul naftalin-1,3,6-trisulfonic.

Acidul naftalin-2-sulfonic, $C_{10}H_8O_3S$, masa mol. 208,21, cristale higroscopice, cu p.t. 91°C, solubil în apă, cristalizează cu 1 sau 3 mol H_2O. Pentru obținere se sulfonează naftalina cu H_2SO_4 conc. la 160°C, cînd se formează și circa 15% izomer α. Pentru îndepărtarea acestuia, masa sulfonică se diluează cu apă și se barbotează abur, cînd acidul naftalin-1-sulfonic, termodinamic instabil, se desulfonează și trece în naftalină, care prin antrenare cu abur se îndepărtează și se reintoarce în proces. La neutralizarea masei sulfonice rămase precipită sarea de sodiu a acidului naftalin-2-sulfonic (sarea β) utilizată la obținerea 2-naftolului și a altor derivați naftalinici, folosiți pe larg în industria coloranților.

Pentru obținerea acidului naftalin-1,3,6-trisulfonic se sulfonează în prima fază naftalina cu H_2SO_4 conc. la 160°C, după care se sulfonează cu oleum 60—65% SO_3 la temperatură joasă, după care masa se încălzește la 150°C. În aceste condiții se formează în proporție de 65% acidul naftalin-1,3,6-trisulfonic, 20% acizii 1,3,5 și 1,3,7 și 15% acidul tetrasulfonic.

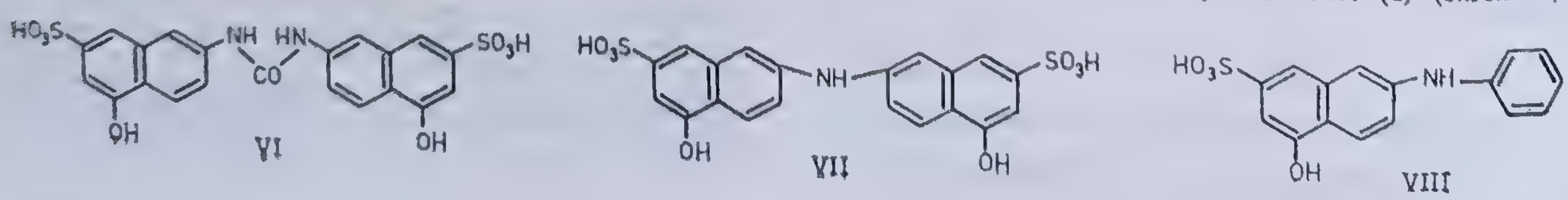
Pentru obținerea acidului H (v. *Acidul 1-amino-8-naftol-3,6 disulfonic)* interesează izomerul 1,3,6, ceilalți acizi după nitrare și reducere, putîndu-se separa cu ușurință de produsul care interesează, acidul 1-naftilamin-3,6,8-trisulfonic (acidul T).

Acid 2-amino-5-naftol-7-sulfonic (V) (acid I, $C_{10}H_9O_4SN$), masa mol. = 239,25, solubil în soluții apoase alcaline. Se fabrică prin sulfonarea în nitrobenzen a 2-naftolului cu $HClSO_3$. Acidul 2-naftol-1-sulfonic (I) format (acidul oxi-Tobias) se separă de solvent și se supune unei amonolize în prezență de $(NH_4)_2SO_3$ la 150°C și 8 at. Se obține acidul 2-naftilamino-1-sulfonic (II) (acidul amino-Tobias), care după precipitare și uscare se sulfonează cu oleum 40%, rezultînd acidul 2-naftilamino-1,5,7-trisulfonic (III, care se supune unei desulfonări hidrolitice cu H_2SO_4 40% la 115°C. După separare, acidul 2-naftilamino-5,7-disulfonic (IV) este tratat la 180°C și 8 at cu NaOH 40%, rezultînd acidul I (V) (v. formula):

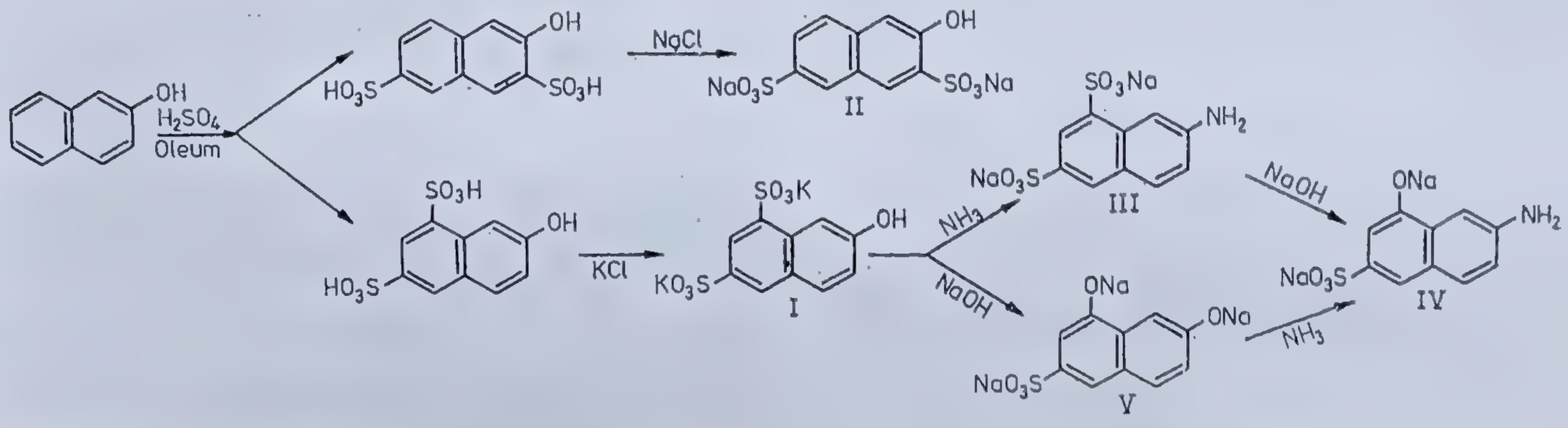


Se utilizează la obținerea a numeroși coloranți azoici în calitate de componentă de cuplare, putînd cupla în două poziții: în mediu acid, în poziția 1, și în mediu alcalin, în poziția 6. Se folosește și la fabricarea unor alți intermediari importanți pentru sinteza coloranților azoici: acidul carbonil-I (VI) (acidul ecarlat), acidul di-I (VII), acidul fenil-I (VIII) etc. (v. formula).

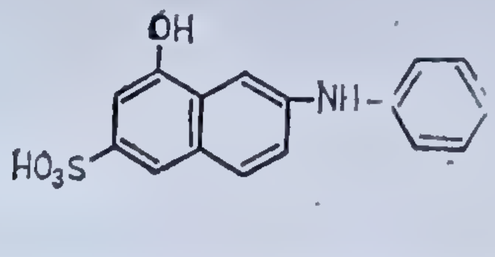
Acid 2-amino-8-naftol-6-sulfonic (IV) (acid γ, $C_{10}H_9O_4SN$), masa mol. 239,25, solubil în soluții apoase alcaline. Pentru fabricare se sulfonează 2-naftolul întîi cu H_2SO_4 conc., apoi cu oleum 20%, rezultînd doi acizi disulfonici, care se separă pe baza diferenței de solubilitate a sărurilor lor: prin sălifierea soluției apoase cu KCl precipită sarea dipotasică a acidului 2-naftol-6,8-disulfonic (I) (sarea G),



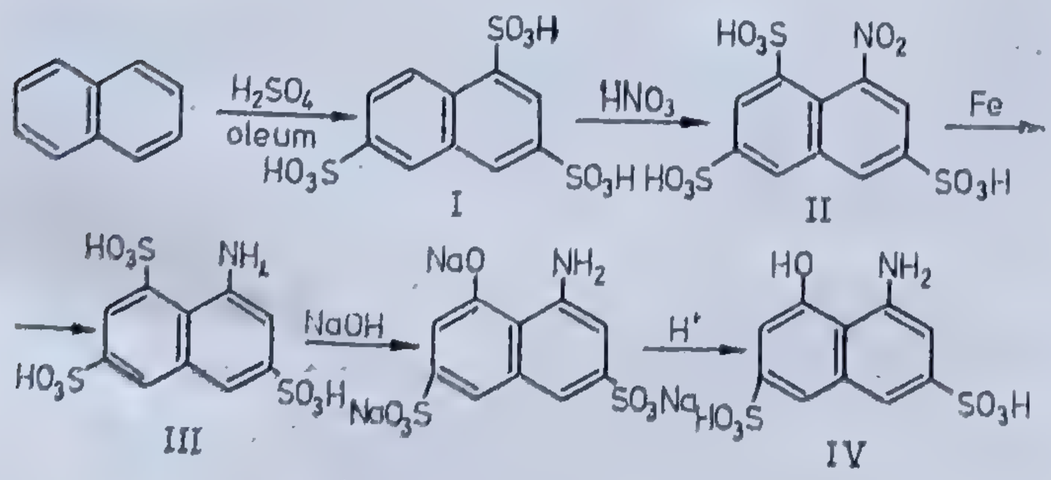
după care, prin salificre cu NaCl, precipită sarea disodică a acidului 2-naftol-3,6-disulfonic (II) (sarea R). În continuare (I) se supune amonolizei la 160°C și 15 at cu NH_3 în prezență de $(NH_4)_2SO_3$, cînd se formează acidul 2-naftilamino-6,8-disulfonic (III) (acidul amino-G), sub formă de sare disodică, care, prin fuziune alcalină la 180°C și 8 at, trece după acidulare în (IV), sau se inversează operațiile, efectuînd întîi fuziunea alcalină a lui (I) la 210°C, cu formarea acidului 2,8-dihidroxi-naftalin-6-sulfonic (V) (acidul dihidroxi-G) urmată de amonoliza acestuia cu NH_3 și $(NH_4)_2SO_3$ la 135°C și 4 at, cînd se formează (IV) (v. formula):



(IV) se folosește drept componentă de cuplare la obținerea a numeroși coloranți azoici, putînd cupla în mediu acid în poziția 1 sau în mediu alcalin în poziția 7, și la obținerea unor alți intermediari, cum ar fi de exemplu acidul fenil-γ(VI).



Acid 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic (IV) (acid H, $C_{10}H_9O_7S_2N$), masa mol. 319,31, solubil în apă alcalinizată. Se obține prin sulfonarea naftalinei cu H_2SO_4 conc., urmată de sulfonarea cu oleum, cînd rezultă în principal acidul naftalin 1,3,6-trisulfonic (I), care se nitrează în continuare. Acidul 1-nitronaftalin-3,6,8-trisulfonic (II) format, după separare de acidul sulfuric rezidual, se reduce cu fier în mediu de electrolit, după care acidul 1-naftilamino-3,6,8-trisulfonic (III) (acidul T) se supune unei fuziuni alcaline la 180°C și 6,5 at, cînd după acidulare rezultă (IV)



Se utilizează la obținerea a numeroși coloranți azoici în calitate de componentă de cuplare, putînd cupla în două poziții, în mediu slab acid, în poziția 2, și în mediu slab alcalin, în poziția 7.
Uneori este folosit și în calitate de diazocomponentă.

Bibl.: Floru, L., Urseanu, F., Tărăbășanu, C., Palea, R., *Chimia și tehnologia intermediarilor aromatici și coloranților organici*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980.

ACIZI NUCLEICI v. **POLINUCLEOTIDE.**

ACIZI SULFONICI, compuși cu formula generală RSO_3H, în care R poate fi un radical alifatic sau aromatic. Formal, **a.s.** pot fi considerați ca derivați ai acizilor carboxilici, prin înlocuirea unei grupe CO cu SO_2. **A.s.** formează derivați funcționali similari cu cei ai acizilor carboxilici. Nomenclatura **a.s.** se face alăturînd cuvîntul acid și sufixul sulfonic la numele hidrocarburii.

Acizi sulfonici aromatici.

A.s. din seria aromatică se prepară ușor prin reacția de sulfonare cu acid sulfuric concentrat sau oleum (v. *Reacția de sulfonare*). Ca produși secundari se pot forma sulfone, care se separă însă ușor fiind insolubile în apă. Acidul benzensulfonic se prepară prin sulfonarea cu acid sulfuric concentrat la cald sau cu oleum cu 5% trioxid de sulf la temperatura camerei. Polisulfonarea benzenului se face mult mai greu. Acidul benzendisulfonic se obține prin sulfonare la 200—240°C cu acid sulfuric monohidrat; a doua grupă sulfonică se introduce în poziția *meta*. Acidul 1,3,5-benzentrisulfonic se formează doar la circa 300°C cu oleum, aproape de limita de carbonizare.

A.s. aromatici sînt substanțe solide, cristalizate, higroscopice, ușor solubile în apă. Multe din utilizările **a.s.**, în special în domeniul coloranților, se bazează pe solubilitatea lor în apă. În general, cristalizează cu molecule de apă de cristalizare. **A.s.** sînt acizi tari, comparabili cu acidul sulfuric.

Separarea acizilor arilsulfonici din amestecul rezultat la sulfonare se face destul de greu, datorită solubilității lor mari în apă.

O metodă constă în diluarea amestecului de reacție cu o cantitate mică de apă, cînd se separă un strat de acid sulfonic, mai puțin solubil în soluția de acid sulfuric de concentrație mijlocie. Într-o altă metodă, se diluează amestecul de reacție pînă la dizolvarea completă și se neutralizează cu carbonați de bariu, calciu sau plumb. Sulfații metalelor respective precipită, iar în soluție rămîn sărurile **a.s.**, solubile în apă. Sarea acidului sulfonic este apoi transformată, fie în sulfonatul de sodiu prin tratare cu carbonat de sodiu, fie în acidul liber prin precipitarea ionului metalic cu acid sulfuric sau cu hidrogen sulfurat.

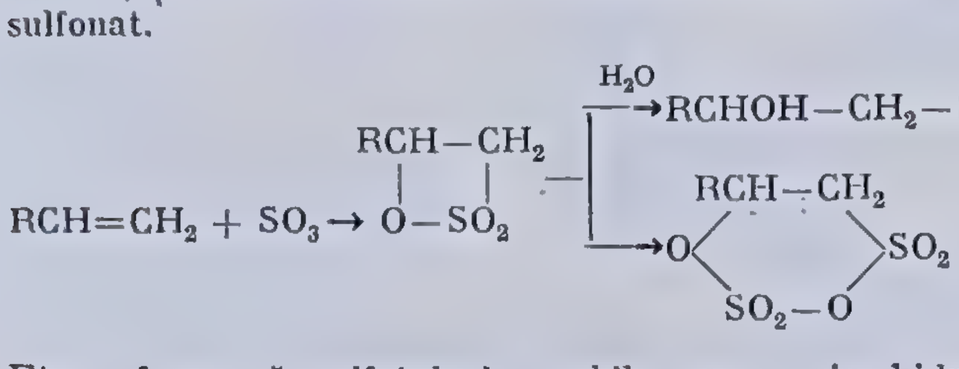
Legătura carbon-sulf este destul de labilă, și grupa sulfonică se poate elimina relativ ușor. Prin încălzire cu acid sulfuric diluat se elimină grupa sulfonică, ceea ce înseamnă că reacția de sulfonare este reversibilă. De asemenea, grupa sulfonică se poate substitui cu grupe hidroxil prin topire cu hidroxizi alcalini, una din metodele de sinteză a fenolilor (v. *Fenoli*). Prin reacția similară cu cianură de potasiu se obțin nitrilii aromatici.

A.s. formează derivați funcționali. Clorurile acizilor sulfonici (sulfoclorurî) se obțin prin tratarea acizilor cu pentaclorură de fosfor sau, direct, prin sulfonarea hidrocarburilor aromatice

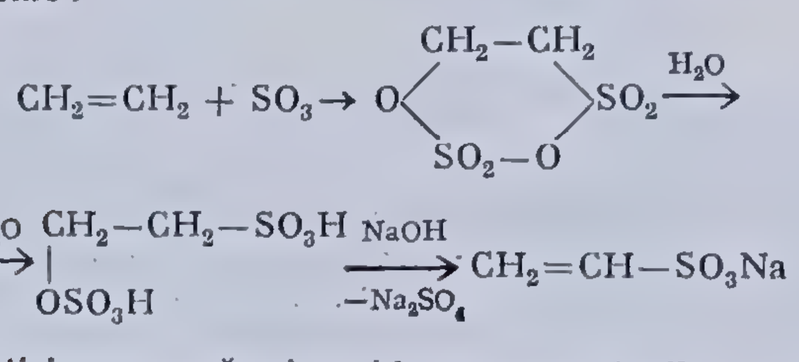
cu acid clorosulfonic. Sulfoclorurile au avantajul de a fi insolubile în apă și de a hidroliza foarte încet. Prin reacția sulfoclorurilor cu alcooli se obțin esteri sulfonici care se utilizează ca agenți de alchilare (v. *Alchilare*). Prin reacția sulfoclorurilor cu amoniac sau cu amine se formează sulfonamide (sulfamide) care constituie o clasă de medicamente de importanță majoră (v. *Sulfamide*).

Acizi sulfonici alifatici.

Alcanii și cicloalcanii nu se sulfonează direct. Alchenele reacționează cu trioxidul de sulf în soluție de dioxan și formează β-sultone (esteri ciclici ai acizilor hidroxisulfonici), care hidrolizează și formează acizi β-hidroxisulfonici. Cu exces de trioxid de sulf, β-sultonele formează anhidride ciclice de sulfat — sulfonat.



Etena formează sulfatul de carbil, care, prin hidroliză, formează acid etionic. În mediu bazic se formează acid vinilsulfonic:



A.s. alifatici se prepară prin oxidarea mercaptanilor cu agenți oxidanți uzuali (permanganat de potasiu, peroxid de hidrogen, acid cromic):

$$EtSH + 3[O] \rightarrow EtSO_2H$$

sau prin reacția compușilor halogenați cu sulfit de sodiu:

$$EtI + Na_2SO_3 \rightarrow EtSO_3Na + NaI$$

Alcanii se pot clorosulfona prin tratare cu un amestec de dioxid de sulf și clor, în fază gazoasă, în prezența luminii, printr-un mecanism radicalic. Sulfoclorurile hidrolizează apoi la **a.s.** corespunzători. **A.s.** alifatici cu catenă lungă se numesc mersoli; mersolații alcalini se folosesc ca agenți de udare și înmuiere în industria textilă.

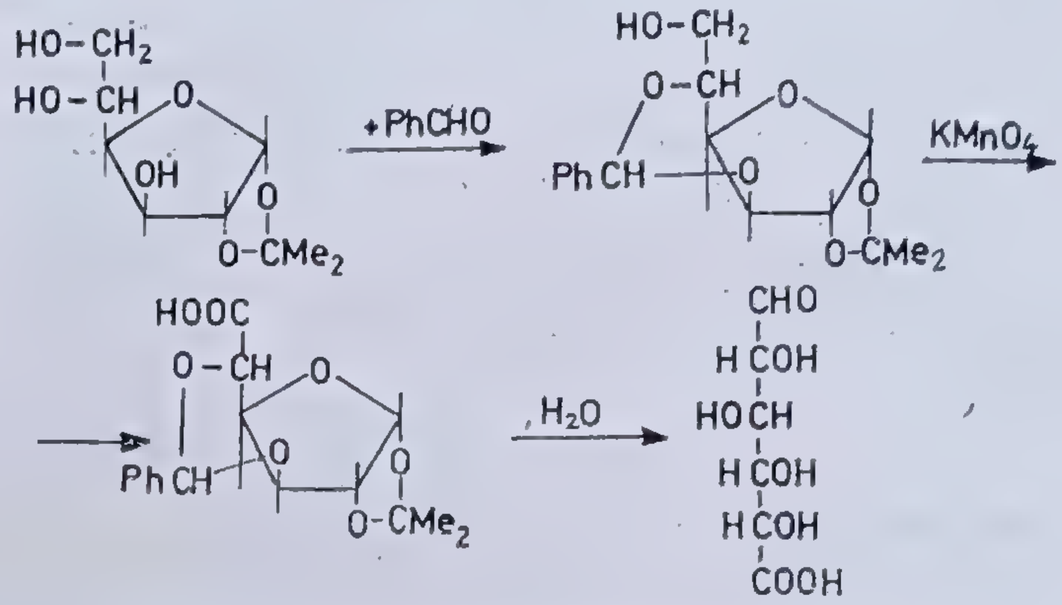
A.s. alifatici și aromatici au numeroase utilizări în industria coloranților, ca substanțe tensioactive anionice și ca medicamente.

A.s. aromatici (acid benzensulfonic, acid toluensulfonic) sînt deseori folosiți drept catalizatori, în loc de acid sulfuric, pentru reacțiile de esterificare, deshidratare, polimerizare, dat fiind că nu duc la reacții secundare (sulfonare, deshidratare).

V. și *Benzensulfonic, acid ~*, *Toluensulfonic, acid ~*.

ACIZI URONICI, acizi aldehidici, derivați ai aldozelor, în care grupa de alcool primar a fost oxidată la grupă carboxil, $OHC-(CHOH)_n-COOH$. Denumirea **a.u.** se face adăugînd cuvîntul uronic ca sufix la rădăcina numelui aldozei: ex. galactoză → acid galacturonic, manoză → acid manuronic. **A.u.** nu se pot obține prin oxidarea chimică directă a aldozelor, datorită sensibilității grupei aldehidice la agenții oxidanți. Ei se prepară cel mai bine fie prin oxidare enzimatică, fie prin reducerea monolactonelor acizilor zaharici cu amalgam de sodiu în soluții acidulate continuu.

Acidul glucuronic se poate sintetiza plecînd de la 1,2-izopropilidenglucoză, prin acetalizare cu benzaldehidă, rezultînd 1,2-izopropiliden-3,5-benzilidenglucoză, care se oxidează cu permanganat la gruparea alcool primar și apoi prin hidroliză formează acidul glucuronic.

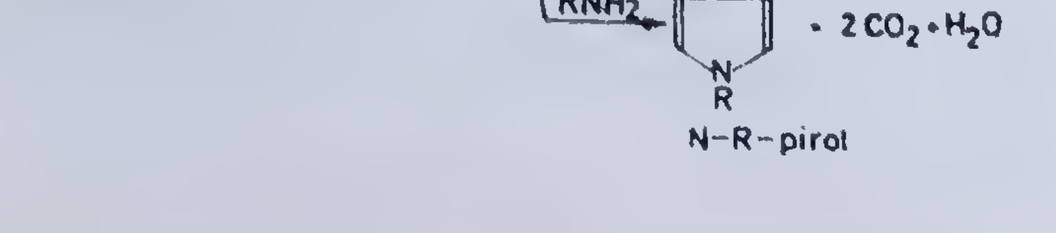


A.u. prezintă multe din proprietățile aldozelor inițiale, precum și proprietățile specifice compușilor carboxilici. Prin încălzire cu acid clorhidric se degajă cantitativ dioxid de carbon, formîndu-se o pentoză, care trece apoi în furfural și alți derivați.

A.u. se găsesc în stare naturală sub formă de polizaharide, numite poliuronide. Există două tipuri de poliuronide: simple — ca acidul pectic (poli-α-galacturonic) sau acidul alginic (poli-β-manuronic), și mixte — care pot fi bacteriale, sau imunopolizaharide (acid celobiuronic), sau vegetale (gume și mucilagii).

A.u., mai ales acidul glucuronic, joacă un rol fiziologic important în mecanismul de dezintoxicare și eliminare a substanțelor străine produse în decursul procesului de degradare oxidativă normală a proteinelor. Acidul glucuronic reacționează prin hidroxilul său glicozidic cu unii produși de degradare a proteinelor (fenoli, crezoli), formînd acizi glucuronici cuplați, cu structură analoagă glicozidelor, care sînt solubili în apă și se elimină prin urină. Prin acest mecanism se elimină substanțele hidroxilice străine din organism.

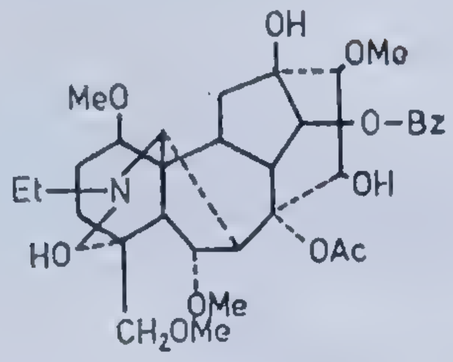
ACIZI ZAHARICI, acizi polihidroxidicarboxilici, $HOOC-(CHOH)_n-COOH$. Denumirea acizilor zaharici se face adăugînd cuvîntul zaharic ca sufix la rădăcina numelui aldozei: ex. D-glucoză → acid D-glucozaharic. **A.z.** se obțin prin oxidarea aldozelor cu acid azotic concentrat. **A.z.** se deshidratează spontan chiar la temperatura camerei și formează mono- sau dilactone.



A.z. au jucat un rol important în descifrarea structurii monozaharidelor.

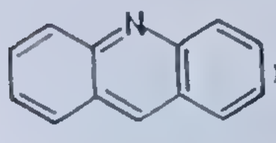
Acidul D-galactozaharic (acid mucic) formează prin distilare uscată acid piromucic (Scheele, 1780). Prin distilarea uscată a sării de amoniu a acidului mucic se obține pirol, iar prin distilarea sării acidului mucic cu amine primare rezultă piroli *N*-substituiți.

ACONITINĂ, $C_{34}H_{47}O_{11}N$

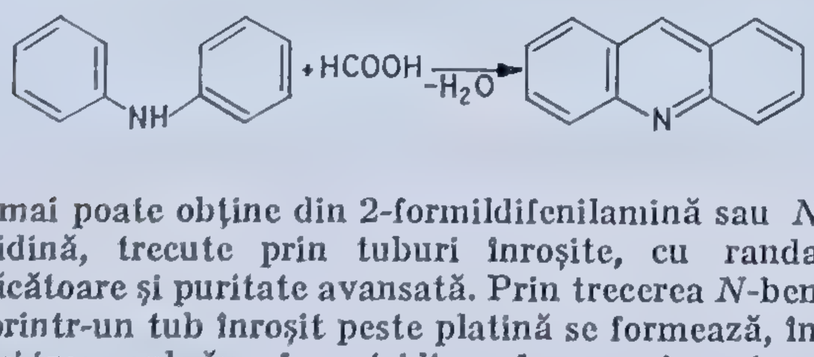


A fost izolată sau identificată în diferite specii de *Aconitum*. Se prezintă ca pulbere cristalizată în prisme rombice p.t. 202—204°C, $[\alpha]_D$ + 14,61 (în $CHCl_3$). Este ușor solubilă în $CHCl_3$ sau C_6H_6, puțin solubilă în C_2H_5OH sau $(C_2H_5)_2O$ și practic insolubilă în apă sau eter de petrol. Formează săruri cristalizate cu HCl, HBr, HI etc., cu punct de topire caracteristic. Prin hidroliză cu acizi diluați se formează acid acetic și benzoilaconină, iar cu alcalii dă acid acetic, acid benzoic și aconină. Substanța este foarte toxică, se utilizează în doze mici ca antinevralgic, în nevralgiile trigemenului.

ACRIDINĂ (9(10)-azaantracen, dibenzo[b.e]piridină),

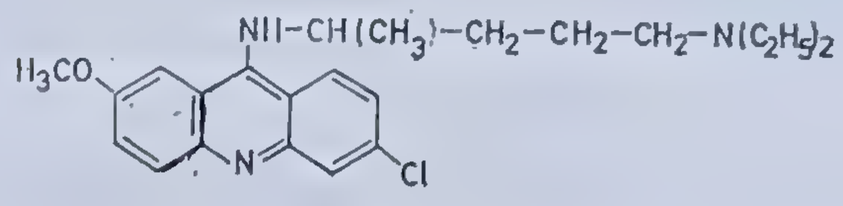


masa mol. 179, substanță solidă, cristale rombice, cu miros caracteristic, care provoacă strănut și tuse, sublimează la 100°, p.t. 108°C, p.f. 246°C, antrenabilă cu vapori de apă; mai puțin solubilă în apă, dar solubilă în majoritatea solvenților organici, greu solubilă în eter de petrol. Soluțiile de **a.** prezintă o puternică fluorescență albastră și sînt iritante pentru piele. Prin expunere la aer, **a.** devine galbenă.
A. se găsește în fracția de ulei de antracen (p.f. 270—370°C) din gudroanele de cărbuni de pămînt, de unde a fost izolată de Graebe în 1871, prin extracție cu acid sulfuric.
A. se prepară prin metode de ciclizare pirolitică: metoda generală de obținere a **a.** și a derivaților săi 9-substituiți, pusă la punct de Bernthsen, este prin încălzirea difenilaminei cu acizi carboxilici.

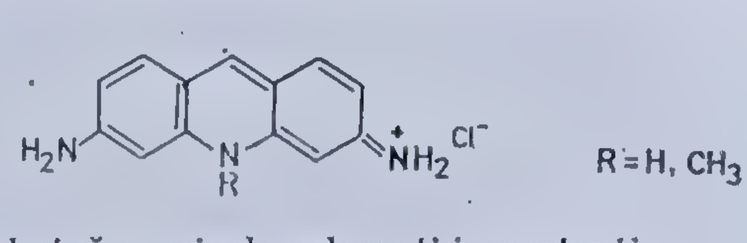


A. se mai poate obține din 2-formildifenilamină sau *N*-fenil-*o*-toluidină, trecute prin tuburi înroșite, cu randamente satisfăcătoare și puritate avansată. Prin trecerea *N*-benzilanilinei printr-un tub înroșit peste platină se formează, în afară de **a.**, și izomerul său—fenantridina. **A.** se mai poate prepara prin ciclizarea acidului *N*-fenilantranilic cu acid sulfuric concentrat la 100°C, cu formare de acridonă, care se reduce prin distilare cu pulbere de zinc sau cu sodiu sau amalgam de sodiu la acridan (9,10-dihidroacridină) și care se dehidrogenează prin tratare cu dicromat de potasiu sau cu azotat de sodiu în acid acetic.

A. este un compus bazic; cu acizi minerali tari formează ușor săruri cristalizate, colorate în galben. **A.** se alchilează ușor la azot cu halogenuri de alchil sau sulfați de alchil formînd săruri de acridiniu colorate intens, care se oxidează rapid cu fericianură de potasiu în soluție alcalină la *N*-alchilacridone.
A. participă greu în reacțiile de substituție aromatică. Este sensibilă la oxidare. Expusă la lumină în aer suferă o dimerizare reversibilă. Cu permanganat de potasiu în mediu alcalin se oxidează la acid acridinic (acid chinolin-2,3-dicarboxilic); cu clorură de var formează acridona. Prin reducere cu amalgam de sodiu formează acridan.
A. este compusul părinte al unor medicamente ca atebrina (antimalaric),



proflavina sau *N*-metilderivatul său, tripaflavina (acriflavina), preparate de Ehrlich în 1910, cu acțiune bacteriostatică



De la **a.** derivă o serie de coloranți importanți.
V. și *Coloranți acridinici*.

ACRILAMIDĂ, $CH_2=CH-CONH_2$, masă mol. 71,08, substanță solidă cristalină cu p.t. 84,5°C, p.f. 103°C, la 5 mm Hg. **A.** este foarte solubilă în apă (215%) și cu o solubilitate ridicată în solvenți polari, metanol (155%), dimetilsulfoxid (124%), dimetilformamidă (119%). Este o substanță care participă la numeroase reacții caracteristice atît dublei legături cît și grupării amidice. Poate fi hidrolizată în cataliză acidă sau bazică la acid acrilic. Sărurile metalelor alcaline ale **a.** pot fi obținute prin tratare cu alcoxizi:

$$CH_2=CH-CONH_2 + KOC(CH_3)_3 \xrightarrow[+25°]{+BuOH} CH_2=CH-CONHK + (CH_3)_3COH$$

În reacția cu oxidul de mercur se formează bis-acrilamida mercurică:

$$CH_2=CHCONH_2 + HgO \xrightarrow[-H_2O]{C_2H_5OH} CH_2=CH-CONHHgNHCO-CH=CH_2$$

A. poate fi deshidratată la acrilonitril sau poate forma esteri ai acidului metacrilic prin încălzire cu alcooli în prezența acidului sulfuric concentrat. N-acetilacrilamida poate fi obținută prin încălzirea **a.** cu cetenă în soluție eterică, în prezența catalizatorului de sulfat de Cu. Dubla legătură din **a.** participă la numeroase reacții de adiție datorită reactivității sale deosebite. **A.** reacționează cu alcooli sau fenoli pentru a forma β-ariloxi sau β-alcoxipropionamide:

$$CH_2=CH-CONH_2 + ROH \xrightarrow{RONa} ROCH_2-CH_2-CONH_2$$

Grupele OH din alcool polivinilic, celuloză sau amidon reacționează într-un mod asemănător:

$$\text{Celuloză}-OH + CH_2=CHCONH_2 \xrightarrow{NaOH} \text{celuloză}-O-CH_2-CH_2CONH_2$$

Amoniacul, aminele sau mercaptanii se adiționează la dubla legătură a a.:

$$RNH_2 + CH_2=CH-CONH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow RNHCH_2-CH_2-CONH_2 \xrightarrow{CH_2=CH-CONH_2} RN(CH_2-CH_2CONH_2)_2$$

$$RSH + CH_2=CH-CONH_2 \xrightarrow{CH_3CH_2ONa}$$
$$\xrightarrow{CH_3CH_2ONa} RSCH_2-CH_2-CONH_2$$

Sulfura de sodiu și bisulfitul de sodiu se adiționează în condiții relativ ușoare pentru a da cu randamente foarte ridicate β, β-tiobispropionamida, respectiv β-sulfopropionamida:

$$2\,CH_2=CHCONH_2 + Na_2S + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow S(CH_2CH_2CONH_2)_2 + 2\,NaOH$$

$$CH_2=CHCONH_2 + NaHSO_3 \xrightarrow[H_2O]{CH_3CH_2OH}$$
$$\xrightarrow[H_2O]{CH_3CH_2OH} NaO_3SCH_2CH_2CONH_2$$

Nitroderivații alifatici se adiționează în mod similar la dubla legătură a a. în prezența alcaliilor:

$$CH_2=CH-CONH_2 + NO_2-CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow NO_2-CH_2-CH_2-CH_2-CONH_2$$

În mod asemănător reacționează nitropropanul sau trinitrometanul. Grupa amidică din a. participă la reacția de cianoetilare cu acrilonitrilul sau în reacții de condensare cu aldehidele:

$$CH_2=CH-CONH_2 + CH_2=CH_2-CN \xrightarrow{2\,NaOCH_3}$$
$$\xrightarrow{2NaOCH_3} CH_2=CHCON(CH_2CH_2CN)_2$$
dicianoetilacrilamidă

$$CH_2=CH-CONH_2 + CH_2O \xrightarrow{HO^-}$$
$$\xrightarrow{HO^-} CH_2=CH_2-CONH-CH_2OH$$
metilolacrilamida

$$2\,CH_2=CH-CONH_2 + CH_2O \xrightarrow{H^+}$$
$$\xrightarrow{H^+} CH_2=CH-CO-NH-CH_2-NH-CO-CH=CH_2 + H_2O$$
bismetilenacrilamida

Calea cea mai comodă de obținere o constituie hidroliza acrilonitrilului în prezența acidului sulfuric sau în cataliza heterogenă. Cea mai importantă reacție a a. este, fără îndoială, polimerizarea în prezența inițiatorilor care generează radicali liberi. Masa moleculară a poliacrilamidei astfel obținute este controlabilă și poate atinge valori de zeci de milioane. Fabricarea poliacrilamidei constituie utilizarea principală a a. Poliacrilamida este la rîndul ei folosită sub formă de soluție apoasă ca floculant, agent de dislocuire a petrolului din zăcămînt (recuperarea secundară a țițeiului), reducerea pierderilor de presiune a apei în conducte în procesul de pompare, adeziv etc.

ACRILAȚI, $CH_2=CH-COOR$, esteri ai acidului acrilic cu diferiți alcooli. Radicalul R poate avea cele mai diferite structuri. Principalele proprietăți fizice ale unor a. produși la scară industrială sînt prezentate în tabelul următor:

Compus	P.f., °C	Pres., mmHg	Indice de refracție, n_D^{20}	Densitate, d_4^{20}	Solubilitate în apă, % în greutate	Azeotropi
Metil	80	670	1,4040	0,9535	5	H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH
Etil	43	91,8	1,4060	0,9234	1,5	H_2O, CH_3OH C_2H_5OH, C_3H_7OH
Propil	49	35,5	1,4130	0,9078	0,8	H_2O, C_4H_9OH
Butil	35	7,3	1,4190	0,8998	0,2	H_2O, C_4H_9OH
Izobutil	62	44,0	1,4150	0,8914	0,2	
2-etilhexil	35	7,16	1,4365	0,8852	0,01	

Manifestă aceleași reacții ale dublei legături ca și acidul acrilic, cea mai importantă fiind polimerizarea. Amoniacul, aminele, mercaptanii și hidrogenul sulfurat se adiționează la dubla legătură a a. formînd aminoesteri sau tioesteri:

$$H_2S + 2CH_2=CH-COOR \xrightarrow{HO^-} S(CH_2-CH_2-COOH)_2$$

$$H_2N + CH_2=CHCOOR \rightarrow H_2NCH_2-CH_2-COOR \xrightarrow{CH_2=CHCOOR}$$
$$\xrightarrow{CH_2=CHCOOR} NH(H_2C-CH_2COOH)_2 \xrightarrow{CH_2=CHCOOR}$$
$$\xrightarrow{CH_2=CHCOOR} N(CH_2CH_2COOH)_3$$

Esterificarea directă a acidului acrilic catalizată de acizi tari (sulfuric, toluen sulfonic) reprezintă una dintre cele mai uzitate metode de sinteză a esterilor acrilici. Transesterificarea poate, de asemenea, fi utilizată cu succes mai ales în cazul esterilor superiori care nu formează azeotropi cu alcoolii. Hidroxietilacrilatul poate fi obținut atît prin esterificare sau transesterificare cît și prin adiția acidului acrilic la etilenoxid:

$$CH_2=CH-COOH + CH_2-CH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2=CH-COOCH_2-CH_2-OH$$

A. se pot sintetiza de asemenea și prin hidroliza acrilonitrilului în prezența alcoolilor:

$$CH_2=CH-C\equiv N \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} CH_2=CH-CONH_3^+\,HSO_4^- \xrightarrow{ROH}$$
$$\xrightarrow{ROH} CH_2=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR + NH_4SO_4H$$

Una dintre cele mai importante căi pentru sinteza a. este sinteza Reppe. Această reacție, care utilizează carbonil de Ni în calitate de furnizor de oxid de carbon, se desfășoară cu ușurință în condiții blînde de temperatură și presiune (reacție stoichiometrică):

$$4\,CH\equiv CH + 4\,ROH + 2\,H^+ + Ni(CO)_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 4CH_2=CH-COOR + Ni^{+2} + H_2$$

La temperatură și presiune ridicată sub acțiunea sărurilor de Ni se desfășoară procesul catalitic :

$$CO + HC{\equiv}CH + ROH \xrightarrow{Ni^{+2}} CH_2{=}CH{-}COOR$$

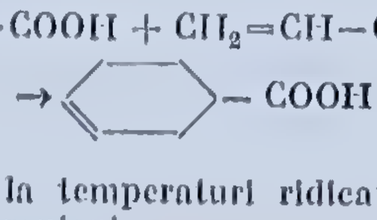
A. reprezintă unii dintre cei mai valoroși monomeri utilizați în sinteza polimerilor și a fibrelor sintetice.
Bibl.: Pat. S.U.A, 3.059, 024, (16 oct. 1962); Pat. S.U.A., 2.734, 015, (14 febr. 1956); Pat. S.U.A., 2.806.040 (10 sept. 1975).

ACRILIC, ACID ~, $CH_2{=}CH{-}COOH$, masă mol. 72, lichid cu miros înțepător caracteristic, p.t.13,5, p.f. 141°C, densitate 1,0511g/cm (20°), indice de refracție n_D^{20} 1,4221. Este un acid carboxilic de tărie medie, solubil în apă și în solvenți organici polari. **A.a.** prezintă reacțiile specifice grupării carboxil putînd fi convertit cu ușurință în derivații corespunzători. Prin reacția cu baze în mediu apos formează săruri. Anhidrida acrilică se poate sintetiza prin tratarea acidului cu anhidridă acetică sau prin reacția clorurii de acriloil cu acrilatul de sodiu. Sub acțiunea clorurii de tionil, a oxiclorurii de fosfor sau a clorurii de benzoil **a.a.** poate fi transformat în condiții relativ blînde în clorură de acriloil. Cu alcooli **a.a.** reacționează în prezența acizilor tari (acid sulfuric, acid toluen sulfonic) care catalizează reacția, obținîndu-se esterii respectivi. Adiționarea la dubla legătură în prezența acizilor tari decurge astfel :

$$CH_2{=}CH{-}COOH + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_2{=}CH{-}COOCH_2{-}CH_3$$

Reacția cu amoniac, cu amine primare sau secundare conduce la acrilamidă sau la derivații acesteia. Halogenii, acizii halogenați și acidul cianhidric adiționează cu ușurință la dubla legătură a acidului acrilic obținîndu-se 2,3-dihalopropionat, 3-halopropionat și respectiv cianopropionat. Are o reactivitate ridicată în calitate de componentă dienofilă în reacția Diels-Alder.

$$CH_2{=}CH{-}COOH + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow$$



Prin stocare sau la temperaturi ridicate **a.a.** dimerizează dînd acid acriloxipropionic :

$$2\,CH_2{=}CH{-}COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2{=}CH{-}COOCH_2{-}CH_2{-}COOH$$

În același mod se formează trimeri sau oligomeri. Aceștia se descompun termic regenerînd **a.a. A.a.** participă la reacții Michael cu compuși cu grupe metilenice active sau compuși nitroalifatici pentru a forma propionați β substituiți. Reacția este catalizată de hidroxizi alcalini, amine terțiare sau sarea cuaternară de amoniu. Reacțiile sînt în general reversibile la temperaturi înalte :

$$CH_2{=}CH{-}COOH + CH_2{-}COCH_2{-}COOR \rightarrow$$
$$\rightarrow \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle COOR}{\underset{|}{\overset{|}{CH}}}}{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$$

Una dintre cele mai importante reacții ale **a.a.** este reacția de polimerizare în prezența inițiatorilor care formează radicali liberi. Există mai multe procedee industriale de sinteză a **a.a.** Unul dintre cele mai avantajoase procedee, atît din cauza prețului relativ redus al materiei prime, cît și datorită selectivității ridicate a procesului îl constituie oxidarea catalitică a propenei care se desfășoară conform reacțiilor :

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CHO + H_2O$$

$$CH_2{=}CH{-}CHO + 1/2\,O_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}COOH$$

În practică, reacția se conduce în două etape, fără separarea produsului intermediar-acroleina. Conform acestui procedeu, un amestec de propenă, aer și vapori este transformat în primul reactor în acroleină. Produșii de reacție trec direct din primul reactor în cel de-al doilea, unde acroleina este oxidată la **a.a.** Cele mai bune rezultate obținute în oxidarea propenei la acroleină s-au obținut folosind catalizatori de fosfomolibdați de Bi, Co, Ni. În cel de-al doilea stadiu reacția este catalizată de un amestec complex de oxizi de Mo și V și activați de mici cantități de oxizi de W, Cu. Reacția este puternic influențată atît în primul cît și în cel de-al doilea stadiu de temperatură. Mărirea temperaturii are ca efect general creșterea conversiei și reducerea selectivității. Produșii de reacție sînt absorbiți în apă, rezultînd o soluție de **a.a.** 20% concentrație, cu un randament de circa 70% față de propenă. **A.a.** este extras din soluția apoasă cu un solvent organic, care prezintă o mare miscibilitate cu **a. a.** și o mică solubilitate în apă (xilen, acetat de butil, diizobutilcetonă etc.). Extractul organic care conține **a.a.** este distilat sub vacuum pentru separarea solventului. **A.a.** brut este rectificat încă o dată sub vacuum pentru a atinge puritatea necesară reacției de polimerizare. Hidroliza acrilonitrilului la **a.a.** prin intermediul acrilamidei poate fi considerată tot o variantă a procedeului, care are ca materie primă propena. Reacția este catalizată de acidul sulfuric. În comparație cu primul procedeu, cel de-al doilea este neeconomic, deoarece randamentul final este mult mai scăzut și implică folosirea unor mari cantități de acid sulfuric și a unor volume mari de reacție. O altă cale de sinteză industrială a **a.a.** și a esterilor săi pornește de la acetilenă, apă, respectiv alcool și carbonil de Ni :

$$4\,C_2H_2 + 4\,H_2O + Ni(CO)_4 + 2\,HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow 4\,CH_2{=}CHCO_2H + H_2 + NiCl_2$$

$$C_2H_2 + H_2O + 0{,}05\,Ni(CO)_4 + 0{,}8\,CO + 0{,}1\,HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2{=}CH_2{-}COOH + 0{,}05\,NiCl_2 + 0{,}05\,H_2$$

Carbonilul de Ni poate participa stoichiometric în reacție sau poate avea rol de catalizator. Procesul catalitic are ponderea cea mai ridicată. Reacția decurge la temperatura de 40—50°C și presiune atmosferică. Reacția poate fi condusă continuu sau discontinuu în reactoare cu agitare. Clorura de Ni rezultată este recuperată și reciclată pentru sinteza carbonilului. Una dintre dificultățile principale este legată de lucrul cu carbonilul de Ni, substanță extrem de toxică. O variantă a acestui procedeu folosește catalizatori pe bază de bromură de nichel activată cu bromură de cupru (II), dar condiții mult mai severe de reacție (200°C și 70 at). Alte căi de sinteză a **a.a.** s-au dovedit necompetitive din punct de vedere economic pentru realizarea unei producții industriale. Dintre acestea pot fi amintite : — deshidratarea etilencianhidrinei :

$$HOCH_2CH_2CN + H_2O + H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2{=}CH{-}COOH + NH_4SO_4H$$

— hidroliza propiolactonei :

$$CH_2{=}C{=}O + CH_2O \rightarrow \underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{\overset{|}{CH_2}}}}{-}\underset{\displaystyle CO}{\overset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{\overset{|}{CO}}}} \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_2{=}CH{-}COOH$$

— condensarea acidului acetic cu formaldehidă :

$$CH_3COOH + CH_2O \xrightarrow[1\ at,\ 400°C]{CuCl_2,\ SiO_2} CH_2=CH—COOH$$

Cea mai importantă utilizare a **a.a.** este sinteza acrilaţilor, monomeri cu largi aplicaţii în industria polimerilor sintetici. *Bibl.* : Riddle, E. H., *Monomeric Acryl Esters*, Ed. Reynhold, New York, 1954 ; Pat. S.U.A., 3.642.843 (15 febr. 1972) ; C.R. Adams Chem. Ind. 26. 1644 (1970) ; Pat. S.U.A., 2.806. 040, (10 sept. 1975) ; Farbath, T. P., Chem. Eng. 69 (5) 96 (1962).

ACRILONITRIL, $CH_2=CH—C\equiv N$, masa mol. 53,06, este un lichid cu miros caracteristic, p.f. 77,3°C, p.t. —83,55°C. **A.** este parţial solubil în apă (7,35% părţi în greutate), total miscibil cu solvenţi organici comuni : acetonă, benzen, tetraclorură de carbon, dietileter, etilacetat, etilencianhidrină etc. ; d_4^{20}0,8060, n_D^{20}1,3911. Formează azeotropi cu : benzenul, tetraclorura de carbon, alcoolul metilic, alcoolul izopropilic şi apa. Posedă o deosebită reactivitate chimică datorită prezenţei în aceeaşi moleculă a grupei nitril şi a dublei legături, prezentînd reacţiile specifice celor două grupe. Gruparea nitril poate fi hidrolizată parţial sau total, în cataliză acidă pînă la acrilamidă sau acid acrilic. Tot în cataliză acidă, în prezenţa alcoolilor, poate fi transformat în esteri acrilici. În prezenţa acidului sulfuric concentrat reacţionează cu olefinele dînd derivaţi N substituiţi ai acrilamidei. Dubla legătură din molecula **a.** posedă o mare reactivitate participînd la reacţii Diels-Alder ca partener dienofil. Hidrogenarea **a.** poate fi făcută cu catalizatori de Cu, Ro sau Ni. Produsul de reacţie propionitrilul poate fi hidrogenat mai departe pînă la propilamină. Halogenii se adiţionează la dubla legătură a **a.** pentru a da 2,3-dihalopropionitril. La temperaturi înalte şi în absenţa luminii se obţine 2,2,3-trihalopropionitril în timp ce sub acţiunea luminii ultraviolete se formează un amestec de 2,2,3 şi 2,3,3′-trihalopropionitrili. O reacţie specifică **a.** care se desfăşoară sub acţiunea catalizatorilor bazici este cianoetilarea :

$$CH_2=CH—CN + RH \rightarrow R—CH_2—CH_2—CN$$

O varietate foarte mare de substanţe, alcooli, amine, aldehide, cetone, esteri, amide, nitrili, nitroderivaţi, sulfone reacţionează după această schemă. Hidroformilarea **a.** sub acţiunea unui amestec de $CO + H_2$ şi catalizată de $Co_2(CO)_8$ (sinteza oxo) are loc în condiţii relativ blînde. Alegerea solventului influenţează natura produşilor de reacţie. Produşi importanţi din punct de vedere practic, cum ar fi cianopropilenaldehida, α-formilpropionitrilul, γ-hidroxibutironitrilul pot fi obţinuţi la scară industrială pe această cale. **A.** polimerizează cu uşurinţă în prezenţa iniţiatorilor ionici sau radicalici. Reacţia poate fi condusă în soluţie, în masă, emulsie sau suspensie sau chiar în fază de vapori. Polimerii şi copolimerii **a.** obţinuţi prin polimerizarea cu iniţiatori radicalici sînt larg utilizaţi ca fibre sintetice, prezentînd sub aspect economic o foarte mare importanţă. Există numeroase căi de sinteză a **a.** dar dintre acestea doar cîteva s-au impus pentru producerea la nivel industrial. Amoxidarea propilenei realizată în cataliză heterogenă în prezenţa fosfomolibdatului de amoniu în calitate de catalizator reprezintă astăzi cel mai utilizat procedeu (Procedeul Sohio). Reacţia principală poate fi prezentată global astfel :

$$CH_2=CH—CH_3 + NH_3 + 3/2\ O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2=CH—CN + 3\ H_2O$$

Alături de **a.** se mai formează, ca produşi secundari, acid cianhidric şi acetonitril. Procesul are loc în reactoare cu catalizatorul depus în pat fluidizat, fluidizarea făcîndu-se de către reactanţi, propena, amoniacul, aerul şi vaporii de apă. Reactorul operează la temperaturi cuprinse între 400—500°C căldura de reacţie fiind recuperată prin producerea de vapori. După ieşirea din reactor, gazele de reacţie sînt răcite prin stropirea directă cu apă, apoi absorbite într-o coloană de absorbţie cu apă. Soluţia apoasă de **a.** este trimisă la coloana de separare a **a.** Acidul cianhidric şi **a.** sînt separate ca produşi de vîrf, apa şi acetonitrilul ca produşi de blaz. **A.** brut mai conţine acid cianhidric şi apă de care este separat în două coloane de distilare (coloana de capete şi coloana de uscare) şi apoi rectificat, pînă la puritatea necesară procesului de polimerizare. Pînă în anii 1960, principalul procedeu de producere al **a.** îl constituia adiţia acidului cianhidric la acetilenă :

$$HC\equiv CH + HCN \rightarrow CH_2=CH—CN$$

Într-un reactor de tip coloană, în care se găseşte catalizatorul, o soluţie clorhidrică de clorură de amoniu şi clorură cuproasă, se barbotează amestecul de acid cianhidric şi acetilenă în mare exces (HCN/C_2H_2 : 1/5 — 1/16). Reacţia este puternic exotermă. Într-o coloană de absorbţie, gazele de reacţie sînt absorbite în apă, iar, după purificare, acetilena se recirculă (separarea şi purificarea **a.** se face ca şi în cazul procedeului Sohio). Procedeul prezintă două dezavantaje, deşi randamentele de reacţie sînt bune : porneşte de la materii prime scumpe şi necesită regenerări dese ale catalizatorului. **A.** este un produs de mare tonaj. Principalele sale utilizări în industria de polimeri sintetici sînt legate de fabricarea fibrelor, a cauciucului butadien-acrilonitril şi a copolimerului ABS. Sin. *nitril acrilic.*

Bibl. : Kirk, R., Othmer, D., *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 1, New York, 1978 ; *Enţiclopedia Polimerov*, vol. 1, Moskva, 1972 ; Korşak, V. V., *Tehnologhia plasticeskih mass*, Moskva, 1972 ; Erofeev, B. V. şi Tulupov, V. A., *Kinetika, gomoghenovo kataliza*, Minsk, 1977.

ACROLEINĂ (propenal, acrilaldehidă, aldehidă acrilică) $CH_2=CHCHO$, masa mol. 56, lichid mobil, incolor, cu miros puternic înţepător şi înecăcios, lacrimogen, iritant al pielei şi mucoaselor şi foarte toxic chiar în concentraţii mici, p.t. —87,7°C, p.f. 51,9°C, d_{20}^{20} 0,842, n_D^{20} 1,4007. Solubilitate în apă 40%. **A.** este capul de serie al aldehidelor α,β-nesaturate. Se obţine prin tratarea glicerolului cu acid sulfuric concentrat sau cu sulfat acid de potasiu :

$$HOCH_2—CHOH—CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{KHSO_4}$$
$$\longrightarrow [HOCH_2—CH=CHOH \rightleftharpoons HOCH_2—CH_2—CH=O]$$
$$\xrightarrow[-H_2O]{} CH_2=CH—CH=O$$

sau prin trecerea glicerolului peste alumină la 100°C împreună cu un agent de deshidratare. Glicerolul poate fi deshidratat şi prin încălzire cu acid boric şi eliminarea azeotropică a apei. Metoda industrială de preparare a **a.** constă în condensarea formaldehidei cu acetaldehidă în fază gazoasă la 300°C şi presiune normală în prezenţă de vapori de apă pe un catalizator de silicat de sodiu depus pe silice sau în prezenţă de acetat de plumb la temperaturi mai ridicate :

$$CH_2O + CH_3CHO \rightarrow [HOCH_2—CH_2—CHO] \xrightarrow[-H_2O]{}$$
$$\longrightarrow CH_2=CH—CHO$$

O altă metodă industrială este reacţia propenei cu oxigen în fază gazoasă la 350—400°C în prezenţa catalizatorului de oxid de cupru. **A.** se mai formează şi în reacţia acetilenei cu formaldehida în prezenţa unor catalizatori de condensare ca

silicatul de sodiu sau fosfatul de zinc la temperaturi de cca 223°C.
Se mai utilizează şi procedeul de descompunere termică la 320°C a eterului alilic care se obţine ca produs secundar la fabricarea alcoolului alilic prin hidroliza clorurii de alil:

$$(CH_2{=}CH{-}CH_2)_2O \xrightarrow{520^\circ C} \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CHO + CH_2{=}CH{-}CH_3$$

Se mai poate utiliza ca metodă preparativă oxidarea selectivă a alcoolului alilic într-un solvent inert (eter, benzen sau eter de petrol), cu dioxid de mangan la temperatura camerei. Pe de altă parte, alcoolul alilic poate fi dehidrogenat la a. folosind drept catalizator acid cromic, dioxid de platină, cupru sau argint.
A. participă în reacţii de adiţie având două centre de nesaturare. Prin hidrogenare catalitică cu nichel sau platină coloidală la 160° se obţine propionaldehidă prin adiţia la dubla legătură carbon-carbon. Prin hidrogenare totală se formează alcool propilic. Având un sistem conjugat de duble legături, **a.** se pretează la reacţii de hidrogenare cu metale şi donori de hidrogen (Zn + AcOH, Na(Hg) + H_2O), dar suferă o condensare de tip pinacolic:

$$2\,CH_2{=}CH{-}CHO + 2[H] \rightarrow CH_2{=}CH{-}CHOH{-}CHOH{-}CH{=}CH_2$$

A. dă reacţiile normale de adiţie electrofilă la dubla legătură carbon-carbon. Prin adiţie de halogeni (clor, brom) formează 2,3-dihalopropionaldehida. Prin adiţia de hidracizi rezultă β-halopropionaldehidă cu regiospecificitate anti-Markovnikov, datorită efectului electronic exercitat de grupa carbonil:

$$CH_2{=}CH{-}CHO + HCl \rightarrow ClCH_2{-}CH_2{-}CHO$$

La fel, în reacţia cu metilmercaptan rezultă β-metiltiopropionaldehida. Dacă se tratează **a.** cu alcool etilic în prezenţă de acid clorhidric se formează β-etoxipropionaldehida ca produs principal, care se poate acetaliza ulterior cu excesul de etanol:

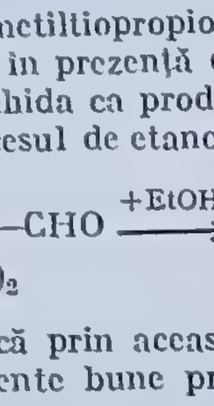
$$CH_2{=}CH{-}CHO + EtOH \xrightarrow{HCl} EtOCH_2{-}CH_2{-}CHO \xrightarrow{+EtOH} \longrightarrow EtOCH_2{-}CH_2{-}CH(OEt)_2$$

Dietilacetalul **a.** se formează în cantitate mică prin această reacţie. Acetalul însă se prepară cu randamente bune prin reacţia acroleinei cu ortoformiat de etil:

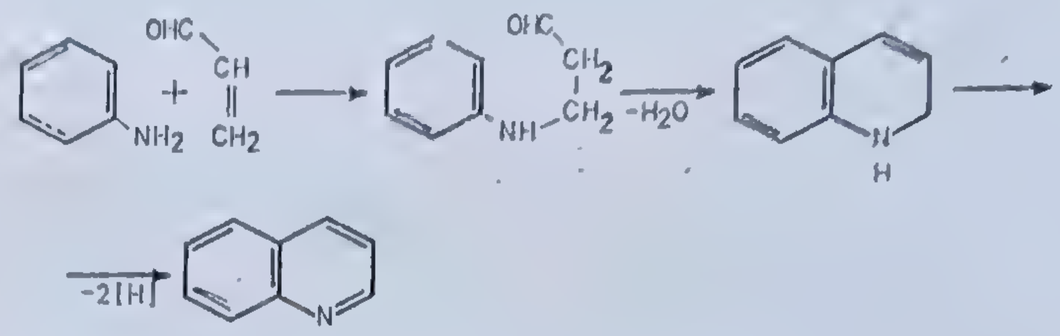
$$CH_2{=}CH{-}CHO + HC(OEt)_3 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH(OEt)_2 + HCO_2Et$$

Tratînd **a.** în fază de vapori cu amoniac în exces se formează **a.**-amoniac care prin distilare în prezenţă de fosfat de aluminiu elimină apa şi formează 3-metilpiridină.
Adiţia de hidrazină sau derivaţi de hidrazină conduce în final la pirazoline printr-o deshidratare intramoleculară:

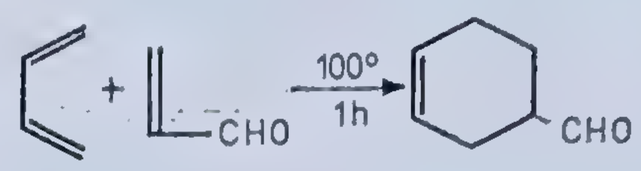
$$CH_2{=}CH{-}CHO + H_2N{-}NH_2 \longrightarrow H_2N{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO \xrightarrow{-H_2O}$$



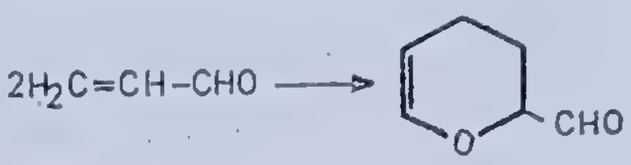
Una din cele mai cunoscute reacţii în care participă **a.** este sinteza Skraup a chinolinei şi derivaţilor săi (1880). În această reacţie se foloseşte fie **a.** ca atare, fie, cel mai adesea, cu se prepară *in situ* din glicerol şi acid sulfuric. Procesul este o adiţie nucleofilă 1,4 a anilinei la sistemul conjugat de duble legături al acroleinei. Reacţia are loc în prezenţa unui agent oxidant slab, nitrobenzenul, care are rolul de a dehidrogena dihidrochinolina formată prin ciclizare, la chinolină



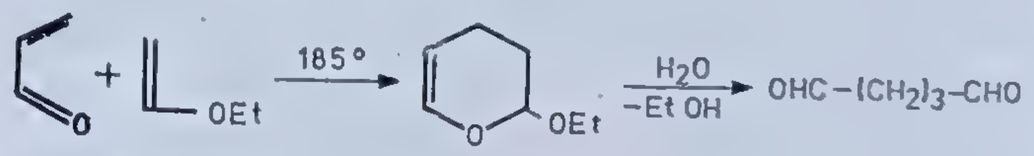
Prezenţa grupei carbonil activează suficient de mult dubla legătură carbon-carbon încît să poată participa ca filodienă în sinteza Diels-Alder. În reacţia cu butadienă sau butadiene substituite se formează Δ^3-tetrahidrobenzaldehidă:



A. poate juca chiar rol de dienă în reacţiile Diels-Alder formînd derivaţi de dihidropiran, de exemplu prin dimerizare:



În sinteza dien cu etil vinil eter ca filodienă se formează dihidropiranul respectiv, care prin hidroliză conduce la glutaraldehidă (Alder 1953):



Prin tratarea cu oxid de argint ca agent oxidant se atacă doar gruparea carbonilică şi se formează cantitativ acid acrilic:

$$CH_2{=}CH{-}CHO \xrightarrow{Ag_2O} CH_2{=}CH{-}COOH$$

Oxidarea la acid acrilic se face foarte lent şi prin şedere în contact cu aerul la presiune normală. Sub acţiunea oxidanţilor mai energici, de exemplu acid azotic sau acid cromic, se rupe molecula şi se formează un amestec de acizi glioxilic, oxalic şi formic şi se degajă dioxid de carbon.
A. este foarte reactivă şi polimerizează uşor prin şedere, formînd un compus macromolecular amorf, cu structură vinilică, insolubil în apă, alcool, acizi sau alcalii. Polimerul nu are însă aplicaţii tehnice. În cadrul studiului reacţiei de polimerizare a **a.**, Moureu şi Dufraisse (1922) au descoperit antioxidanţii şi inhibitorii de polimerizare. Soluţiile de **a.** se stabilizează prin adaos de sulfit de calciu sau de fenoli.
A. se foloseşte ca adaos la denaturarea alcoolului. Deoarece **a.** are un miros puternic pătrunzător şi uşor detectabil se foloseşte ca agent de alarmă la sistemele de răcire. Mai are diverse utilizări ca intermediar în industria coloranţilor.
V. şi *Aldehide, Sinteza dien, Sinteza Skraup.*

ACTH(HORMON ADRENOCORTICOTROP) v. HORMONI

ACTINIDE v. ACTINOIDE.

ACTINIU, Ac, element chimic radioactiv, metal, din grupa a III-a principală, Z 89, A 227, structura stratului electronic exterior $6d^17s^2$, starea de oxidare 3+. Descoperit de A. Debierne (1899) şi separat de F. O. Giessel (1902).

Se cunosc doi radioizotopi naturali : ^{227}Ac ($t_{1/2}$ 21,6 a) care se formează prin dezintegrări succesive din ^{235}UAc (familia actiniului) și $^{228}Ac(MsTh_2)$ ($t_{1/2}$ 6,3 h) membru al familiei toriului. Pe cale artificială au fost sintetizați opt radioizotopi cu timpi de înjumătățire mici. ^{227}Ac se găsește în minereurile de U cca 10^{-10} g/1g U.

Metode de obținere. În cadrul prelucrării minereurilor de uraniu, o parte importantă de a. se concentrează, împreună cu lantanul și pămînturile rare, în fracțiunile rămase de la extracția radiului. În trecut, separarea a. de lantan era foarte dificilă și consta din cristalizarea fracționată a unor compuși ai lantanului actinifer. Ulterior s-au dezvoltat metode de schimb ionic și de extracție cu schimbători de ioni. Primele folosesc rășini Dowex-50 (forma amoniu) și eluanți : citrat de amoniu 0,25 *M* ori acid clorhidric 6,2 *N*. Din soluțiile apoase la *p*H controlat se extrage cu o soluție benzenică de tenoiltrifluoracetonă 0,25 *M*. Cantități ponderabile de a. se obțin pe cale artificială, iradiind ^{226}Ra cu neutroni termici :

$$^{226}_{88}Ra\ (n,\gamma)\ ^{227}_{88}Ra \xrightarrow[41\ min]{\beta^-} {}^{227}_{89}Ac$$

În stare metalică rezultă prin reducerea AcF_3 cu vapori de litiu la 1 000—1 275 °C în vid, sau a $AcCl_3$ cu vapori de potasiu la 350 °C.

Întrebuințări. Sub formă de trifluorură, a. se întrebuințează la confecționarea surselor de neutroni de laborator pe baza reacției $^{19}F(\alpha, n)\ ^{22}Na$, la o cantitate de 1 Ci a. corespunzînd $1{,}21 \cdot 10^6$ *n*/s. După descoperirea elementelor transuraniene, importanța practică a a. s-a diminuat considerabil, prezentînd interes științific.

Proprietăți fizice și chimice. A. metalic are aspectul lantanului, culoare alb-argintie, emite spontan o lumină slabă albăstruie, provocată de radioactivitatea sa, observabilă la întuneric. Cristalizează în rețele cubice centrate, p.t. 1 050 °C, p.f. 3 300 °C și tensiune de vapori 0,007 mm Hg la 1 600 °C. ^{227}Ac emite radiații α 4,942 MeV (1,2%), β^- 0,029 MeV (~12%), β^- 0,045 MeV (~87%) și γ 0,016 MeV. Proprietățile chimice se apropie de ale lantanului cu deosebirea că cele bazice sînt mai puternice. În aer umed, metalul se oxidează repede acoperindu-se cu un strat protector de oxid alb. Formează compuși numai în starea de oxidare (III), de culoare albă, cu excepția sulfurii, neagră, iar soluțiile lor sînt incolore. Compușii greu solubili sînt : hidroxidul, fluorura, fluorosilicatul, carbonatul, oxalatul, fosfatul și sulfatul dublu de potasiu. Din soluții extrem de diluate, coprecipită în prezența unui antrenor convenabil : hidroxizi de ytriu, fier, aluminiu, zirconiu în mediu alcalin, fluorura de lantan în mediu foarte acid (HNO_3 5 *M*), carbonatul, oxalatul sau fosfatul de lantan, iodatul de zirconiu și sulfatul dublu de ceriu și potasiu. Este puternic absorbit de sulfații de bariu și plumb. Nu este antrenat de sulfurile de bismut, cupru, plumb, de cromatul de bariu etc. Introdus în organism are o toxicitate mare, comparabilă cu a radiului și poloniului și produce efecte radiobiologice datorită radiațiilor emise de descendenții săi. Formează combinații cum sînt : a). *Halogenurile*, AcX_3 ; X = F, Cl, Br, I, substanțe albe rezultate prin tratarea Ac_2O_3 cu hidracidul corespunzător, la 700—950 °C ; b). *Oxidul*, Ac_2O_3, de culoare albă, prin calcinarea oxalatului de a. la 1 100 °C ; c). *Oxihalogenuri* de tipul AcOX ; X = F, Cl, Br ; d). *Sulfura*, Ac_2S_3, de culoare neagră ce rezultă la încălzirea oxalatului sau oxidului de a. în atmosferă de hidrogen sulfurat și e). *Fosfatul*, $AcPO_4$, precipitat cristalin, prin reacția sărurilor de a. cu fosfat monosodic în mediu de HCl.

Bibl. : Bagnall, K. W., *The Actinide Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1972 ; Butterfield, D., Woolatt, R., *J. Inorg. Nuclear Chemistry*, *30*, 801 (1968) ; Katz J. J., Seaborg, G. T., *The Chemistry of the Actinide Elements*, Methuen, London, 1957 ; Marcu, Gh., *Chimia elementelor radioactive*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971 ; Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*, VII, Masson et Cie Editeurs, 1959.

ACTINOIDE (ACTINIDE), An, *Z* 90—103, *A* 232—257, serie de 14 elemente tranziționale, analoage lantanoidelor, cuprinzînd elementele : toriu, Th, protactiniu, Pa, uraniu, U, neptuniu, Np, plutoniu, Pu, americiu, Am, curiu, Cm, berkeliu, Bk, californiu, Cf, einsteiniu, Es, fermiu, Fm, mendeleeviu, Md, nobeliu, No și lawrenciu, Lr, structura stratului electronic exterior $5f^{1-14}6s^2p^6d^{1?}7s^2$. Denumirea vine de la actiniu, care prezintă o mare asemănare în comportarea lui generală cu aceste elemente. Inițial, toriul, protactiniul și uraniul au fost încadrate în grupele IV *B*, V *B* și VI *B*. După descoperirea elementelor transuraniene, G. T. Seaborg emite ipoteza existenței unei familii de elemente tranziționale 5*f*, cu totul analoagă cu lantanoidele, în prezent unanim acceptată de specialiști. Studiul a. a întîmpinat dificultăți mari, generate de faptul că, toți izotopii lor fiind radioactivi, a fost afectată stabilitatea compușilor, iar manevrarea a impus precauții speciale de protecție contra radiațiilor și a toxicității mari. În paralel a fost necesară dezvoltarea unor tehnici experimentale noi, corespunzătoare cantităților mici de substanțe disponibile și de viața medie în unele cazuri extrem de scurtă. Cu toate acestea, proprietățile și comportarea generală ale unora din elementele transuraniene sînt mai bine cunoscute, decît ale unor elemente stabile. A. cu *Z* 90—92 aparțin celor trei familii radioactive naturale, ale uraniului, actiniului și toriului (fig. 1) și ele se găsesc răspîndite sub formă de minereuri proprii, din care se extrag (v. *Toriu* și *Uraniu*). Elementele transuraniene cu $Z > 92$ nu pot fi obținute decît pe cale artificială, chiar dacă unele dintre ele (Np, Pu) au fost identificate în concentratele de uraniu, în proporție de 10^{-10} % față de uraniu. Reacțiile nucleare care stau la baza sintezei lor pot fi grupate în :

— reacții nucleare de captură neutronică succesivă, de tip (n, γ) realizate în pile nucleare la iradierea ^{238}U sau a ^{239}Pu :

$$^{238}_{92}U\ (n,\gamma)\ ^{239}_{92}U \xrightarrow[23,5\ min]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2,3\ d]{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu \ldots$$

$$^{239}_{94}Pu\ (n,\gamma)\ ^{240}_{94}Pu\ (n,\gamma)\ ^{241}_{94}Pu \xrightarrow{\beta^-} {}^{241}_{95}Am$$

Pe această cale se produc, în principal, ^{239}Np și ^{239}Pu, precum și celelalte elemente transuraniene, în cantități mici, pînă la elementul fermiu $^{254}_{100}Fm$;

— iradierea unor nuclee grele cu particule α accelerate. Iradiind ^{238}U, ^{239}Pu, ^{241}Am, ^{253}Es cu particule α, se obțin elemente cu numere atomice *Z* mai mari cu două unități. De exemplu :

$$^{242}_{96}Cm + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{244}_{98}Cf + 2\ {}^{1}_{0}n$$

— a. grele se obțin în special prin : iradierea ^{238}U cu ioni grei de $(^{14}N)^{6+}$, $(^{13}C)^{6+}$, $(^{16}O)^{6+}$ și alții. De exemplu :

$$^{239}_{92}U + {}^{14}_{7}N \rightarrow {}^{246}_{99}Es + 6\ {}^{1}_{0}n$$

Structura electronică ideală, corespunzătoare ocupării succesive cu electroni a orbitalilor 5*f*, se respectă numai la o parte din a. (protactiniu, neptuniu, plutoniu, curiu și lawrenciu) (tabelul 1). Analogia cu lantanoidele este atestată și de faptul că orbitalii 5*f* sînt complet ocupați cu 14 electroni la nobeliu și lawrenciu, întocmai ca în cazul orbitalilor 4*f* la yterbiu și lutețiu. Prezența învelișurilor 5*f* și 6*d* în structura a. determină unele comportări diferite în chimia lor. Astfel, orbitalii 6*d* ai a. cu *Z* 90—95 fiind mai stabili decît orbitalii 5*f* ai a. cu *Z* 95—103 favorizează apariția unor diferențe între a., manifestate prin stări de oxidare superioare (IV, V

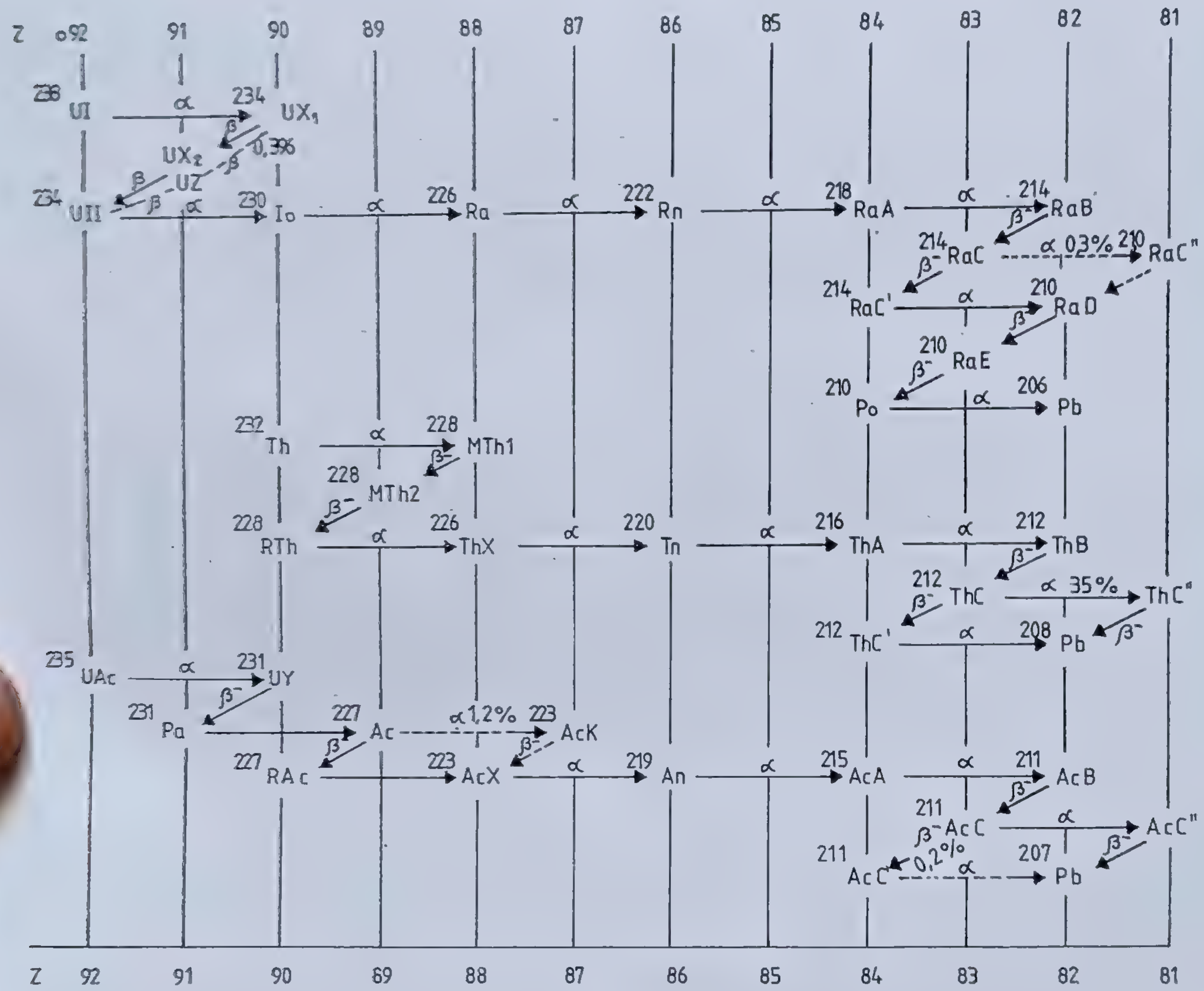


Fig. 1. Familiile radioactive naturale ale uraniului, actiniului și toriului

Tabelul 1

Structura electronică și stările de oxidare ale actinoidelor

Numele	Simbol și numărul atomic	Structura electronică	Stările de oxidare
Toriu	$_{90}$Th	$[Rn]6d^27s^2$	III, IV
Protactiniu	$_{91}$Pa	$[Rn]5f^26d^17s^2$	III, IV, V
Uraniu	$_{92}$U	$[Rn]5f^36d^17s^2$	III, IV, V, VI
Neptuniu	$_{93}$Np	$[Rn]5f^46d^17s^2$	III, IV, V, VI
Plutoniu	$_{94}$Pu	$[Rn]5f^67s^2$	III, IV, V, VI
Americiu	$_{95}$Am	$[Rn]5f^77s^2$	III, IV, V, VI
Curiu	$_{96}$Cm	$[Rn]5f^77s^2$	III, IV
Berkeliu	$_{97}$Bk	$[Rn]5f^97s^2$	III, IV
Californiu	$_{98}$Cf	$[Rn]5f^{10}7s^2$	III
Einsteiniu	$_{99}$Es	$[Rn]5f^{11}7s^2$	III
Fermiu	$_{100}$Fm	$[Rn]5f^{12}7s^2$	III
Mendeleeviu	$_{101}$Md	$[Rn]5f^{13}7s^2$	III
Nobeliu	$_{102}$No	$[Rn]5f^{14}7s^2$	III
Lawreniu	$_{103}$Lr	$[Rn]5f^{14}6d^17s^2$	III

și VI) celei normale (III) și proprietăți specifice. Sub acest aspect, a. se împart în două grupe :

— a. ușoare (*uranidele*) : toriu, protactiniu, uraniu, neptuniu, plutoniu și americiu ;

— a. grele (*curidele*) : curiu, berkeliu, californiu, einsteiniu, fermiu, mendeleeviu, nobeliu și lawrenciu, cu o comportare perfect analoagă lantanoidelor corespunzătoare. Analogia dintre a. și lantanoide este atestată pe lîngă structura electronică și de alte proprietăți fizico-chimice, cum sînt : contracția a. (scăderea razelor ionice cu creșterea numărului atomic Z), variația susceptibilităților paramagnetice cu numărul electronilor *f*, spectrele de absorbție ale soluțiilor apoase, comportarea la extracție cu solvenți organici, izomorfismul dioxizilor (ThO_2, PaO_2, UO_2, NpO_2, PuO_2, AmO_2) și al trifluorurilor și tribromurilor etc.

a). **A.** *ușoare*, în stare metalică, au culoare albă sau albă—cenușie, strălucitoare, cu luciu argintiu, care devine neagră-gri-brună în stare pulverulentă. Toriul și uraniul cristalizează în rețele cubice, iar protactiniul în rețea hexagonală. La neptuniu se cunosc trei modificații cristaline (ortorombică, hexagonală, cubică), iar la plutoniu șase modificații, care aparțin sistemelor hexagonal și cubic. Toriul și uraniul în stare pură sînt moi și se pot prelucra mecanic, fiind ductile și maleabile, asemănător cu platina. Protactiniul este fragil. Proprietățile mecanice se modifică sensibil în prezența impurităților și în urma prelucrărilor mecanice. Mici cantități de impurități fac uraniul fragil, după cum uraniul forjat este dur, iar cel recopt plastic și moale. Sînt metale grele (*d* 11,7—19,7), toriul și americiul avînd densitățile comparabile cu a plumbului, iar uraniul, neptuniul și plutoniul cu a aurului (18,7—19,7), p.t. 637—1827°, p.f. 2 500—3 530°. Uraniul—235, uraniul—233 (artificial) și plutoniul—239 au proprietatea de a fisiona, fiind utilizați în calitate de combustibili nucleari. Din punct de vedere chimic, toriul se aseamănă cu ceriul (IV) și cu zirconiul, iar protactiniul este analog cu tantalul, de care se deosebește prin proprietăți bazice, precum și cu titanul și zirconiul. Americiul reamintește analogul său europiul. Principalele reacții de oxido-reducere ale elementelor cuprinse între uraniu și americiu pot fi rezumate conform schemei din figura 2. Combinații în stare de oxidare (III) se întîlnesc în

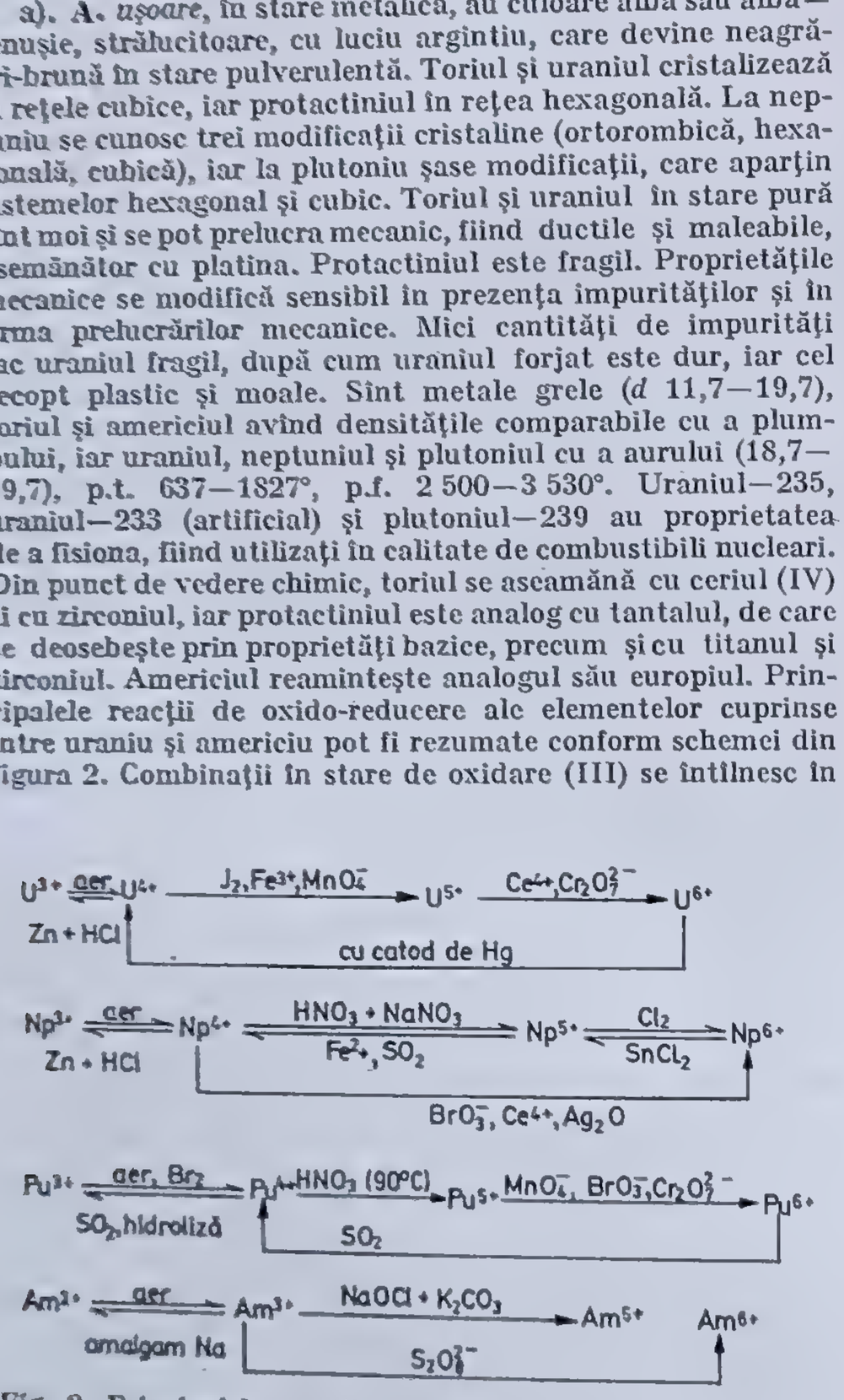


Fig. 2. Principalele reacții de oxido-reducere ale elementelor cuprinse între uraniu și americiu

cazul uraniului, neptuniului și plutoniului. Ele sînt nestabile, oxidîndu-se repede în aer. Există mai ales în soluții apoase, pe care le colorează în roșu (U^{3+}), roz-purpuriu (Np^{3+}), respectiv albastru (Pu^{3+}). Combinațiile de americiu (III) sînt cele mai stabile și caracteristice, reamintind lantanoidele. Combinațiile în stare de oxidare (IV) sînt caracteristice pentru toriu, ocupînd totodată un loc important și în chimia uraniului, neptuniului și plutoniului, iar cele în stare de oxidare (V) se remarcă în cazul protactiniului și neptuniului. În stare de oxidare (VI), combinațiile sînt caracteristice la uraniu și plutoniu, ele putînd fi întîlnite și la neptuniu și americiu, sub formă de ioni de uranil UO_2^{2+}, neptunil NpO_2^{2+}, plutonil PuO_2^{2+}, respectiv americil AmO_2^{2+}, care se comportă ca niște ioni divalenți.

b). **A.** *grele* practic se găsesc în soluții numai în starea de oxidare (III), cea mai importantă metodă de separare a lor fiind metoda schimbătorilor de ioni. Cu excepția curiului, care se sintetizează în cantități de ordinul miligramelor, celelalte sînt studiate la nivelul indicatorilor. Din cauza limpilor de înjumătățire mici s-au dezvoltat metode de separare rapide și eficiente, cum este metoda cromatografiei cu schim-

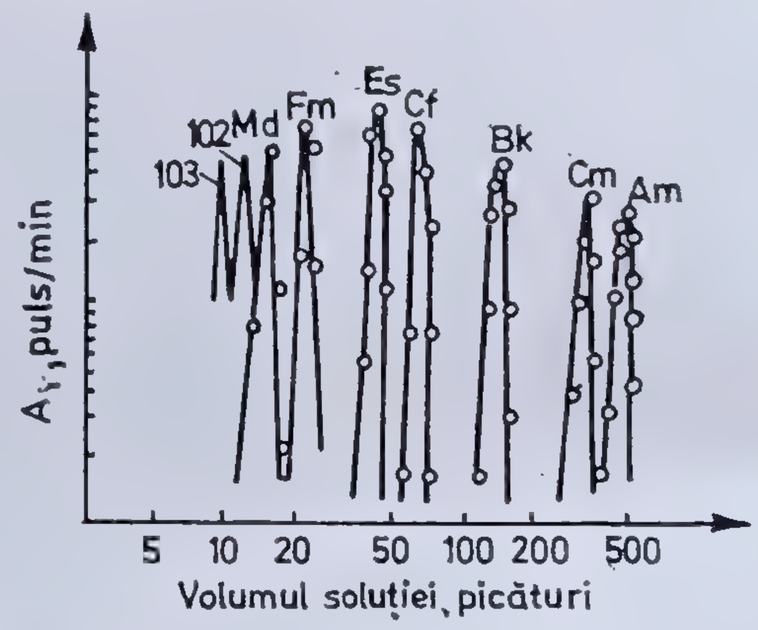


Fig. 3. Cromatograma separării elementelor transuraniene prin eluare cu hidroxiizobutirat de amoniu de pe rășină Dowex—50.

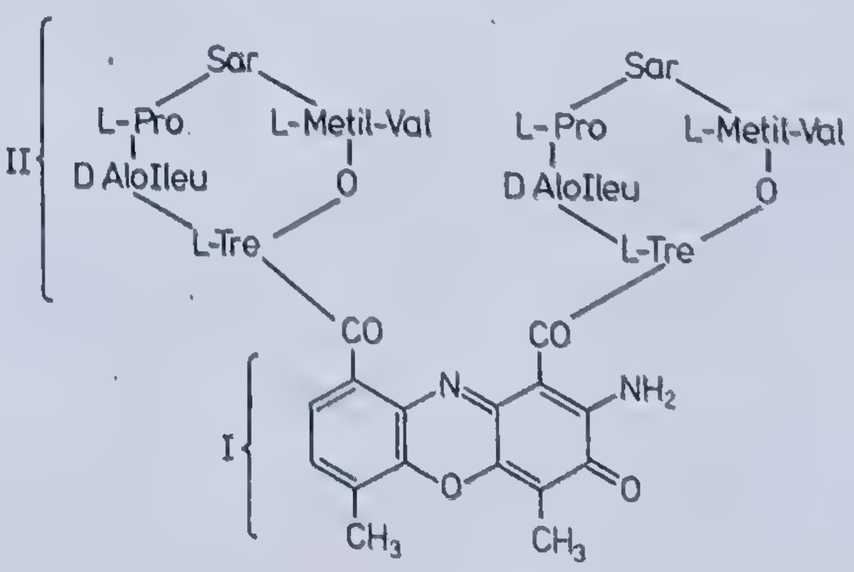
bători de ioni, combinată cu metoda extracției cu solvenți organici. Metoda constă din dizolvarea probei iradiate în acid azotic sau clorhidric, adsorbția ionilor pe o coloană schimbătoare de ioni la cald și eluarea selectivă cu agenți complecsanți, cum sînt : lactat, glicolat, α-hidroxiizobutirat, citrat, tiocianat etc. De pe cationiți, a. se eluează în ordinea inversă numărului atomic (fig. 3). Eluarea de pe rășini schimbătoare anionice se face în ordinea maselor atomice. S-au găsit și abateri de la această regulă, de exemplu la eluarea cu un amestec de 20 % etanol și HCl 12 *M*, pozițiile americiului și curiului sînt inverse. Folosind tiocianat de amoniu ca eluant, lantanoidele se separă mai repede decît a. de pe rășină Dowex 1 și 50. Extracția cu solvenți, în general, a fost utilizată mai puțin la separarea elementelor transplutoniene. Tenoiltrifluoracetona în benzen se folosește la *p*H 4,0. Rezultate bune se obțin cu tributilfosfat în HCl 12 *M* sau HNO_3 5,6 *M*. Din soluțiile azotice, a. se extrag cu tri-*n*-octilamină în xilen. În general, soluțiile aminelor secundare și terțiare în xilen și sărurile cuaternare de amoniu extrag bine anionii complecșilor tiocianați de a. din soluții apoase. Curiul se caracterizează, ca și analogul său gadoliniul, printr-o singură stare de oxidare (III), foarte stabilă. În soluții apoase, este analog cu americiul și lantanoidele (III). Studiul soluțiilor apoase este mult îngreuiat din cauza emisiei de radiații α care produc radioliza apei cu degajare de hidrogen, oxigen și formare de apă oxigenată. Sub acțiunea propriilor radiații, soluțiile sărurilor de curiu se încălzesc apreciabil, se evaporă și stropesc, fiind necesar să se lucreze în nișe ermetic închise și cu haine de protecție. La întuneric, compușii de curiu luminează puternic, putînd fi fotografiați. În soluții formează ioni complecși. Berkeliul, ca și terbiul, formează în soluții apoase numai compuși în stare de oxidare (III) și (IV), cei mai stabili fiind cei (III), capabili să coprecipite cu sărurile elementelor din grupa lantanoidelor. Acidul azotic, bismutatul de sodiu, bicromatul și bromatul de potasiu oxidează berkeliul la starea de oxidare (IV), putînd fi antrenat prin coprecipitare de către

iodatul de ceriu (IV) şi fosfatul de zirconiu (IV). Tratînd soluţiile citrice de berkeliu cu amalgam de litiu, se separă sub formă de amalgam de berkeliu. Deşi s-au obţinut microcantităţi de californiu, proprietăţile lui au fost puţin studiate. Experienţele indică starea de oxidare (III) şi posibilitatea de a funcţiona şi în treapta (V), ca urmare a stabilităţii ionului CfO_2^+. Californiu-250 are masa critică 1,5 g constituind o sursă puternică de neutroni. Element volatil, se poate separa uşor de uraniul metalic iradiat, prin încălzire la 1 200°C, în vid. Formează amalgame prin tratarea soluţiilor citrice de californiu cu amalgam de litiu, proprietate utilizată la separarea de restul a. Einsteinul a fost obţinut în cantităţi submicro şi formează compuşi în starea de oxidare (III), ce coprecipită cu fluorură sau hidroxid de lantan. Nu se oxidează sub acţiunea persulfatului de amoniu.

Întrebuinţări în tehnică. Pînă la dezvoltarea cercetărilor în domeniul energiei nucleare, întrebuinţarea **a.** era modestă şi limitată la folosirea toriului în compoziţia sitelor pentru lămpi, utilizate în iluminatul cu gaz, şi a uraniului, sub forma unor compuşi, ca pigment la colorarea porţelanului. Aplicaţiile epocale, la care asistăm în ultimele decenii, depind nu atît de proprietăţile chimice ale **a.**, cît de cele nucleare. Toriul-232 şi uraniul-238, elemente fertile, au devenit materiale deosebit de importante, deoarece în reactorii nucleari (reproductibili), prin captare de neutroni, se transformă în uraniu-233 şi plutoniu-239, excelenţi combustibili nucleari artificiali. Singurul nuclid natural fisionabil, cu aplicaţii în construirea pilelor nucleare, este uraniul-235. Energia eliberată în reacţiile de fisiune controlată în reactorii nucleari este utilizată la producerea de abur care pune în mişcare, prin intermediul unei turbine, un generator de electricitate. Pe acest principiu funcţionează centralele atomoelectrice, care produc cca 1 000 MW energie electrică. Rezervele de toriu şi uraniu cunoscute în natură pot contribui prin intermediul reactorilor nucleari la satisfacerea parţială a nevoilor energetice ale omenirii, pe o perioadă îndelungată. Reactorii nucleari se utilizează cu succes în propulsarea unor nave de transport, portavioane, spărgătoare de ghiaţă, submarine, la propulsarea rachetelor interplanetare, la desalinizarea apelor etc. În cazul rachetelor, motorul este constituit dintr-un reactor, a cărui energie eliberată la fisiune este preluată de hidrogenul lichid, care ajungînd la cca 2 500°C produce un impuls apreciabil. În procedeele de desalinizare a apei, reactoarii nucleari se folosesc în vederea transformării apei în abur, care ulterior se condensează sau se comprimă adiabatic. Instalaţiile de acest gen produc simultan şi energie electrică. Din păcate, ^{235}U şi ^{239}Pu se utilizează şi la construirea bombelor atomice şi cu hidrogen, arme atomice de distrugere în masă, care ameninţă omenirea. În unele cazuri, exploziile atomice au fost utilizate şi în scopuri paşnice, pentru dislocarea unor roci. Au fost elaborate proiecte pentru extinderea lor la escavări de canale, trecători prin munţi sau de creare a unor cavităţi subterane pentru depozitarea gazelor ori a hidrocarburilor lichide. O altă direcţie de utilizare, care trezeşte mare interes, este aceea de confecţionare a unor surse noi de energie, neconvenţionale, cum sînt bateriile bazate pe conversia căldurii, rezultate prin frînarea (absorbţia) radiaţiilor α ale unei surse radioactive, în electricitate prin efect termoelectronic (*efect Seebeck*). Deşi numai 5—10% din căldură este convertită în energie electrică, bateriile nuclidice prezintă numeroase avantaje legate de necesităţile de spaţiu şi întreţinere, precum şi durata mare de funcţionare. Generatorii termoelectronici izotopici şi-au găsit aplicaţii în cercetările spaţiale, unde este necesară existenţa unor baterii de lungă durată care să alimenteze aparatele de navigaţie şi control, să menţină temperatura mediului din nave şi a costumelor cosmonauţilor etc. Spre deosebire de bateriile solare, funcţionarea bateriilor nuclidice nu este afectată de perioadele lungi de întunecare, de orientările sau de distanţa mare faţă de Soare. Prin introducerea semiconductorilor s-a reuşit construirea unor baterii în care se realizează conversia directă a căldurii în curent electric prin efect termoelectric. Bateriile nuclidice cu ^{238}Pu se folosesc cu succes şi în stimulatori de pulsuri ale inimii, care în cazul unor crize de tulburări cardiace repun în funcţie inima prin impulsuri electrice. Avantajul constă în durata mare de funcţionare, de minimum 10 ani şi în dimensiunile foarte mici. Plutoniul-238 este adecvat şi la construirea surselor de putere într-o inimă artificială, total implantată. Se apreciază că, în acest scop, după 1990 vor fi necesare peste 6 000 kg ^{238}Pu. **A.** se utilizează pe scară largă, sub formă de surse de radiaţii α şi γ, iar în amestec cu Be sau BeO, la confecţionarea surselor de neutroni de laborator: ^{239}Pu—Be, ^{241}Am—Be, ^{242}Cm—Be. Californiu-252 ($t_{1/2}$ 60 d), avînd proprietatea de a fisiona spontan, constituie o sursă puternică de neutroni ($3 \cdot 10^9$ n/mg·s), comparabilă cu a unui reactor nuclear. **A.** pătrunse în organism au o puternică acţiune radioactivă, provocînd prin iradierea ţesuturilor efecte biologice gamma, care determină apariţia maladiei actinice. Sin. *actinide*.

Bibl.: Aten, A. H. W., *Actinide Reviews*, I, Elsevier, 1968; Bagnall, K. W., *The Actinide Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1976; Bailar, J. C., Emeleus, H. Y., Nyholm, R., Trotman-Dickenson, A. F., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, vol. 5, Pergamon Press Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig, 1975; Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Band 21, Transurane D_2, Springer, Berlin, 1975; Haissinsky, M., *La chimie nucléaire et ses applications*, Massons et Cie Éditeurs, Paris, 1957; Katz, J.J., Seaborg, G.T., *The Chemistry of the Actinide Elements*, Methuen, London, 1957; Marcu, Gh. *Chimia elementelor radioactive*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971; Marcu, Gh. *Chimia metalelor*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979; Pascal, P., *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, XV, Masson et Cie, Éditeurs, Paris, 1962.

ACTINOMICINE, antibiotice polipeptidice, care conţin în moleculă un cromofor cu structura (I) şi o parte polipeptidică (II), în care intră următorii aminoacizi: L-treonină, sarcosină, *N*-metilvalină, L-prolină, D-valină, L-oxiprolină şi *N*-metil-L-izoleucină. S-au separat cromatografic **a.** A, B, C, D, I şi X. După aminoacizii conţinuţi, **a.** se pot împărţi în două grupe: 1) A, B şi D nu conţin aloizoleucină; 2) C conţine acest aminoacid. În stare pură, sînt pulberi cristaline galben-roşii, solubile în benzen, cloroform, puţin solubile în acetonă, acetat de etil, greu solubile în apă, p. t. cca 250°C (cu descompunere). **A.** nu sînt compuşi puri, ci amestecuri de substanţe. Astfel, **a.** A şi B au fiecare cîte cinci componenţi, **a.** C e un amestec de şapte componenţi. S-au extras din culturi de *Streptomyces chrysomallus*, *Actinomyces auranticus*, *Micromonospora*, tipul de **a.** produse în timpul fermentaţiei depinzînd de tulpina utilizată şi de compoziţia mediului. Se pot obţine şi prin sinteză chimică: oxidarea unor derivaţi mono-, tri- şi tetrapeptidici ai acidului 3-hidroxi-4-metilantranilic. Clinic, se utilizează **a.** C, un amestec de **a.** C_2, C_3 şi D, activă pe microorganisme Gram pozitive. **A.** C_3 este un produs



Actinomicină C_3

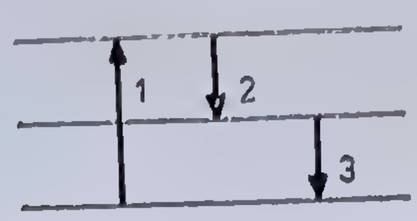
de culoare roşie, p.t. ≈ 233°, solubilă în acetonă, clorură de metilen, insolubilă în alcool, eter şi greu solubilă în apă, cloroform, alcool metilic, LD_{50} = 50 mg/kg corp. **A. C_1** (sin. **A. D** sau *dactinomicină*), conţine în moleculă în locul D-aloizoleucinei, D-valină. **A. C_2** conţine într-o catenă D-valină iar în cealaltă D-aloizoleucină. **A. C** are acţiune antitumorală, inhibînd sinteza ARN-ului şi, prin urmare, diviziunea celulară. Toxicitatea şi efectele secundare limitează utilizarea clinică.

Bibl.: Cionga, E. şi Avram, L., *Medicamente chimioterapice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978.

ACTINON v. RADON.

ACTIVARE CU FOTONI GAMMA, spre deosebire de activarea cu neutroni şi particule încărcate, se presupune că nu comportă formarea unui nucleu compus, dat fiind că această reacţie ar avea un caracter specific. Reacţiile de activare cu fotoni prezintă, de asemenea, fenomenul de rezonanţă, condiţionat de reacţii secundare de concurenţă (γ, *p*) (γ, α) etc., în care secţiunea eficace este funcţie de energia fotonilor, $\int \sigma(E)\mathrm{d}E$.

În principiu, reacţia de fotoactivare a unui nuclid oarecare rezultă ca urmare a absorbţiei unui foton de energie E foarte apropiată energiei nivelului de excitaţie E_a (tranziţia 1), cu o



viaţă foarte scurtă, după care urmează tranziţia 2 pe nivelele metastabile de energie E_m. Această tranziţie este însoţită de o emisie de fotoni, de energie $E_a - E_m$. În realitate, se mai obţin şi stări izomere, în care energia fotonilor emişi se situează pe nivele intermediare, cuprinse între E_a şi E_m, şi în care, pe lîngă emisia de fotoni, mai are loc, eventual, şi o emisie de electroni de conversie.

Perioada de dezexcitaţie, corespunzătoare tranziţiei 3, este caracteristică fiecărui nuclid izomer format prin fotoactivare. În practica fotoactivării se utilizează fotoni de energii de la 1,5 MeV pînă la 10 MeV şi chiar mai mari, tocmai pentru a produce excitaţia nucleelor pe nivele cît mai ridicate, obţinînd astfel diferite stări de izomerie, cu posibilităţi largi de variaţie a activităţii ţintei iradiate.

Secţiunea eficace de reacţie fotonucleară, care exprimă probabilitatea trecerii unui nuclid de pe nivelul fundamental pe un nivel metastabil, se calculează cu ajutorul relaţiei :

$$\sigma(E) = \frac{2J^* + 1}{2J_0 + 1} \frac{\lambda^2 \pi}{2} \frac{\Gamma_a \Gamma_m}{(E - E_a)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \qquad (1)$$

în care :

Γ — lărgimea totală a nivelului de activare de energie E_a
Γ_a — lărgimea parţială a nivelului de activare corespunzătoare trecerii de pe acest nivel pe cel fundamental
Γ_m — lărgimea parţială a nivelului de activare corespunzătoare trecerii de pe acest nivel pe nivelul metastabil
J^* — numărul de spin al stării excitate
J_0 — numărul de spin al stării fundamentale
λ — lungimea de undă asociată fotonului de energie E, divizată cu 2π.

Cunoscînd secţiunea eficace de fotoactivare se poate calcula activitatea indusă într-o ţintă ce se compune dintr-un singur element sau mai multe.

Calculul activităţii induse prin fotoactivare

a) $n(E) \sim$ constant.

Se presupune că ţinta destinată fotoactivării este sub formă de folie subţire, ceea ce nu conduce la o atenuare a fasciculului de fotoni cu care este iradiată şi nici la absorbţia radiaţiilor emise de aceasta.

Notînd cu N numărul de nuclee excitate după un timp t de iradiere cu fotoni de energia E, pentru intervalul de timp $\mathrm{d}t$ se vor excita $\mathrm{d}N$ nuclee :

$$\mathrm{d}N = \sigma(E) \cdot A\,\mathrm{d}x \cdot n(E)\mathrm{d}t - \lambda N\mathrm{d}t \qquad (2)$$

în care :

A — numărul de nuclee ţintă ale izotopului considerat, din unitatea de volum ;
$\mathrm{d}x$ — grosimea foliei ţintă ;
$n(E)$ — numărul de fotoni de energie E, care bombardează ţinta, în unitatea de timp ;
$\lambda N\mathrm{d}t$ — numărul de nuclee excitate care revin pe nivelul fundamental de energie în intervalul de timp $\mathrm{d}t$;
λ — constanta radioactivă ce caracterizează starea metastabilă.

Considerînd că fasciculul $n(E)$ de fotoni nu este atenuat ca urmare a trecerii lui prin folia ţintă, el rămînînd constant, putem scrie :

$$\sigma(E)\, A\,\mathrm{d}x\, n(E) = K(E) \qquad (3)$$

sau, pentru un interval $\mathrm{d}t$,

$\mathrm{d}N = K(E)\,\mathrm{d}t - \lambda N\mathrm{d}t$, de unde, după integrare, obţinem :

$$N = \frac{K}{\lambda}\,[1 - e^{-\lambda t}] = \sigma(E)\, A\,\mathrm{d}x\, n(E) \left[\frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda}\right] \qquad (4)$$

Deoarece N reprezintă numărul de nuclee excitate după un timp de iradiere t, se pune problema care va fi numărul de nuclee dezexcitate în intervalul de timp necesar măsurătorilor de activitate?

Dezexcitarea nucleelor metastabile are loc după aceeaşi lege ca cea a dezintegrării radioactive. Astfel, dacă notăm cu N_0 numărul de nuclee excitate la timpul t_0 (terminarea fotoactivării), N_1 — numărul de nuclee rămase excitate la începutul măsurătorii lor, timpul t_1, N_2 şi t_2 corespunzător de la finele măsurătorii, numărul de nuclee dezexcitate $N_{t_2 - t_1}$ va fi :

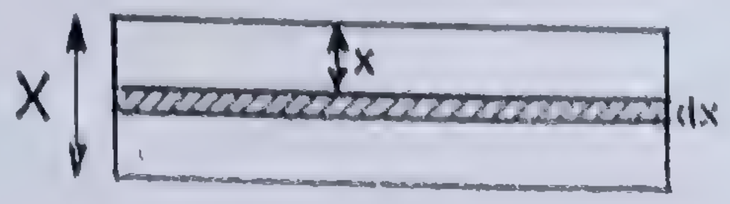
$$N_1 = N_0\, e^{-\lambda(t_1 - t_0)} \; ; \quad N_2 = N_0\, e^{-\lambda(t_2 - t_0)}$$

$$N_{t_2 - t_1} = N_0\, e^{\lambda t_0}\,[e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}]$$

sau, înlocuind valoarea lui N_0 cu cea din (4), obţinem :

$$N_{t_2 - t_1} = \sigma(E)\, A\, \mathrm{d}x\, n(E)\, \frac{e^{\lambda t_0} - 1}{\lambda}\, [e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}] \qquad (5)$$

b) $n(E)$ variază funcţie de grosimea ţintei, $\mathrm{d}x$.



Considerăm că fasciculul de fotoni $n(E)$, ce iradiază ţinta de grosime X, cade perpendicular pe aceasta şi pătrunde pînă la o adîncime x, fiind atenuat, conform relaţiei :

$$n(E,x) = n(E,0)e^{-\mu_1 x} \qquad (6)$$

în care μ_1 — coeficientul de atenuare liniară a energiei fotonilor.
În acest caz, în ecuația (5) se înlocuiește valoarea lui $n(E)$ cu $n(E)\,e^{-\mu_1 r}$.

ACTIVARE CU NEUTRONI. Reacțiile de a. cu n. sînt în general mult mai numeroase decît cele cu particule încărcate. Aceasta se explică prin faptul că neutronul, spre deosebire de particulele încărcate care trebuie să străbată bariera de potențial, poate pătrunde în orice nucleu, de la cele de masă mică pînă la cele mai grele.
Funcție de energia neutronilor, pot avea loc diferite reacții nucleare. Majoritatea reacțiilor (n, γ) ce se utilizează în analiza prin activare se produc cu neutroni termici, a căror energie este sub 0,5 eV. În acest caz, secțiunea eficace (notată cu σ) devine apreciabil de mare ca să se producă reacția nucleară, deoarece aceasta depinde de raportul w/v, unde w este probabilitatea de reacție și v este viteza (energia cinetică) a particulei proiectil. La viteze mici ale neutronilor, probabilitatea w tinde spre valori finite, devenind w_0, iar $\sigma \sim \frac{1}{v}$.

Astfel se observă că neutronii termici la anumite energii pot provoca reacții nucleare (n, γ), a căror secțiune eficace devine maximă pentru un nucleu dat. Acest fapt se definește ca fiind o captură neutronică de rezonanță și ca are loc numai pentru intervale foarte înguste ale spectrului de energii ale neutronilor. Ca exemplu clasic servesc reacțiile (se referă la amestecul natural de izotopi ai elementului respectiv):

$$-\ \mathrm{Cd}(n, \gamma)\ \mathrm{Cd} \qquad \sigma = 8\,000 \cdot 10^{-24}$$
$$-\ \mathrm{Gd}(n, \gamma)\ \mathrm{Gd} \qquad \sigma = 22\,000 \cdot 10^{-24}$$
$$-\ \mathrm{Sm}(n, \gamma)\ \mathrm{Sm} \qquad \sigma = 4\,260 \cdot 10^{-24}$$

Fenomenul de rezonanță în captura neutronică se deduce cu ajutorul formulei Breit-Wigner.

$$\sigma(E) = \sigma_0 \left(\frac{E_r}{E}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Gamma^2}{4(E - E_r)^2 + \Gamma^2} \qquad (1)$$

în care E_r reprezintă nivelul energetic al nucleului, iar Γ lărgimea lui. Rezultă că la valori ale lui E apropiate de E_r secțiunea eficace $\sigma(E)$ atinge valorile de rezonanță și cînd $E = E_r$, $\sigma = \sigma_0$, unde σ_0 este secțiunea eficace de captură de rezonanță. La valori $E \ll E_r$, $\sigma(E)$ devine proporțională cu $\frac{1}{E^{1/2}}$ adică $\sigma(E) \sim \frac{1}{v}$.

Lărgimea Γ_N a nivelului energetic al nucleului, corespunzător emiterii unei particule la rezonanță, plecînd de la date experimentale, se poate calcula cu ajutorul formulei:

$$\Gamma_N = \frac{E_r^2\, A}{1{,}23 \cdot 10^6 \cdot a} \frac{3^{\frac{1}{2}} L}{l_0} K_T \cdot \Lambda, \qquad (2)$$

în care: A — masa atomică a nuclidului care capturează neutronul; E_r = energia la rezonanță exprimată în volți; L — numărul lui Avogadro; K_T — coeficientul de autoabsorbție la rezonanță a neutronilor termici; a — conținutul de izotopi în ținta respectivă ce capturează neutronul; Λ — activitatea totală a țintei, după captura neutronului; l_0 — parcursul mediu liber al neutronilor epitermici.
Reacția nucleară de tipul (n, γ), ca și de alte tipuri, are loc în mai multe etape. În prima etapă, neutronul ciocnește nucleul respectiv, care poate să conducă fie la o ciocnire de împrăștiere a neutronilor, fie la capturarea lui de către nucleul ciocnit. În cazul din urmă, capturarea neutronului conduce la formarea unui nucleu compus, urmată de o dezintegrare a acestuia într-un radionuclid și o particulă sau cuantă gamma, funcție de energie și de natura reacției respective.
Dezintegrarea nucleului compus $C^* \rightleftharpoons P + R_\alpha$ are loc cu o anumită probabilitate exprimată de relația:

$$D_p = \frac{\Gamma_p}{\Sigma_i \Gamma_i} \qquad (3)$$

în care Γ_i — lărgimea parțială a nivelelor energetice ce permit emiterea mai multor componente, iar Γ_p — lărgimea totală a nivelului energetic corespunzător emiterii particulei p. Dacă nucleul compus, în anumite situații, poate rămîne în mai multe stări (α) energetice, distribuite atît de dens, încît să se poată folosi de relația de densitate a nivelelor, atunci lărgimea totală de emitere a particulei p este dată de relația:

$$\overline{\Gamma}_p = \Sigma_{l\alpha}\, \Gamma_{pl\alpha} \qquad (4)$$

sau de relația integrată:

$$\overline{\Gamma}_p = \frac{1}{\pi^3\, \rho_c(W)} \int_0^{E_p^{\max}} \frac{mE}{\hbar^2}\, \sigma_p(E)\, \rho_R(E_p^{\max} - E_p)\, dE \qquad (5)$$

în care ρ_c — densitatea nivelelor energetice, funcție de energia W de excitație a nucleului compus; ρ_R — densitatea nivelelor energetice în nucleul rezultat R; m — masa; σ_p — secțiunea eficace de emitere a particulei p.
Radionuclizii obținuți printr-o reacție nucleară oarecare se dezintegrează după anumite scheme, funcție de raportul $\frac{A - Z}{Z}$. Stabilitatea unui nucleu depinde de raportul dintre numărul neutronilor și numărul protonilor constituenți. Pentru ca să aibă loc o dezintegrare spontană este necesar ca energia de legătură a particulei emise în această dezintegrare să fie negativă, adică $\Sigma M_f - M_i < 0$, în care M_f reprezintă suma maselor sistemului final (nucleu derivat + particulă emisă) iar M_i — masa sistemului inițial (nucleul generator).
Funcție de paritatea sau imparitatea numărului de masă al unui radionuclid oarecare poate avea loc o dezintegrare β^- sau β^+ ori captură K. În cazul unei dezintegrări β^- numărul atomic crește cu o unitate $(Z+1)$, iar în cazul dezintegrării β^+ scade cu o unitate $(Z-1)$. Dezintegrarea α duce la $Z-2$, iar captura K sau L la $Z-1$. În general, dezintegrarea unui radionuclid cu Z impar și A par poate avea loc atît prin tranziție β^- cît și β^+ (sau captură K). Tranziția izomerică nu duce la modificarea valorii lui Z.
Variațiile numerelor A și Z funcție de tipul de reacție nucleară se arată în tabelul 1.

Tabelul 1

Tipul de reacție nucleară	A devine	Z devine	Exemple
(n, γ)	$A+1$	Z	$^{23}_{11}\mathrm{Na}(n, \gamma)\,^{24}_{11}\mathrm{Na}$
(n, p)	A	$Z-1$	$^{27}_{13}\mathrm{Al}(n, p)\,^{27}_{12}\mathrm{Mg}$
$(n, 2p)$	$A-1$	$Z-2$	$^{93}_{41}\mathrm{Nb}(n, 2p)\,^{92}_{39}\mathrm{Y}$
$(n, 2n)$	$A-1$	Z	$^{19}_{9}\mathrm{F}(n, 2n)\,^{18}_{9}\mathrm{F}$
(n, α)	$A-3$	$Z-2$	$^{6}_{3}\mathrm{Li}(n, \alpha)\,^{3}_{1}\mathrm{H}$
(n, n')	A	Z	$^{197}_{79}\mathrm{Au}(n, n')\,^{197m}_{79}\mathrm{Au}$

În ceea ce privește reacțiile nucleare provocate de neutronii rapizi, acestea pot avea loc în funcție de energia lor și de secțiunea eficace. Spre deosebire de neutronii termici, care produc reacțiile nucleare în limitele stricte de rezonanță, unde neutronul termic se apropie de nucleu, lipindu-se de el, formînd un nucleu compus, energia lui fiind mică, la fel, tot mică va fi și energia de excitare a nucleului compus care nu satisface condițiile de expulzare din nucleu a unei particule, de exemplu un proton, ci numai a unei cuante gamma, neutronii rapizi dispun de energii mult mai mari, putînd produce reacții (n, p) (n, np) (n, α) etc. *fără apariția fenomenului de rezonanță.* Pentru ca un proton (în urma captării unui neutron de către nucleu și formarea în acest caz a nucleului compus) să poată ieși din nucleu (reacția n, p) trebuie să învingă bariera de potențial, adică energia neutronilor trebuie să fie mai mare decît energia de prag a reacției respective. Astfel, pentru efectuarea reacției $^{14}N(n, p)^{14}C$, energia neutronilor trebuie să fie mai mare de 2 MeV, iar pentru reacția $^{35}Cl(n, p)^{35}S$, peste 4 MeV. În aceste cazuri, relația care exprimă secțiunea eficace include și permeabilitatea barierii de potențial. Deoarece la energii de neutroni de peste 2 MeV nucleul compus primește o energie de excitare destul de mare, acesta devine foarte instabil și trece pe nivele de energie ale spectrului unde nivelele sînt atît de apropiate încît practic dispar distanțele dintre ele, iar nucleul compus încetează de a se comporta ca un sistem cuantificat. În aceste cazuri, secțiunea eficace de captură neutronică devine aproximativ egală cu secțiunea geometrică a nucleului πr^2. Pentru confirmarea acestei aproximații, amintim că secțiunea eficace totală $\sigma_{total} = \sigma_{dif} + \sigma_{capt}$, iar raza nucleului poate fi calculată din relația :

$$r = \sqrt{\frac{\sigma_{total}}{\pi}} \cdot 10^{12} \qquad (6)$$

care, în domeniul maselor atomice de la 1 pînă la 200, verifică proporționalitatea dintre r și $\sqrt[3]{A}$, cu un coeficient foarte aproape de 1.

Pentru exemplificare, considerăm cazurile cînd în activarea cu neutroni se formează un singur radionuclid și cînd se formează mai mulți radionuclizi.

Cazul general, cînd se formează un singur radionuclid.

Fie reacția nucleară $A(n, \gamma)\ B^* \rightarrow C$, în care nuclidul A este bombardat cu neutroni, se formează radionuclidul B^* și concomitent are loc emiterea de cuante gamma. Conform legii de dezintegrare radioactivă, B^*, printr-o dezintegrare după o schemă oarecare, caracterizată prin constanta λ de dezintegrare, trece în nuclidul C stabil. Viteza de formare a radionuclidului B^* se exprimă prin relația :

$$\frac{dN_B}{dt} = \sigma_A \Phi\, N_A - \lambda_B N_B \qquad (7)$$

în care N_B = cantitatea de atomi de radionuclid B ce se formează în timpul t;

σ_A = secțiunea eficace exprimată în barni ; în cazul cînd B^* se obține concomitent și prin alte reacții nucleare, ca (n, np) etc., atunci $\sigma_A = \sigma_{A1} + \sigma_{A2} \cdots \sigma_{An}$;

Φ = fluxul de neutroni, $n/cm^2 \cdot s$;

N_A = cantitatea de atomi de nuclid A care este bombardat cu neutroni ;

λ_B = constanta de dezintegrare radioactivă a radionuclidului B, exprimată de relația

$$\lambda_B = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \frac{0{,}693}{T_{1/2}}.$$

Prin integrarea relației (7), admițînd că pentru $t = 0\ N_B = 0$ obținem :

$$N_B = \frac{\sigma_A \Phi\, N_A}{\lambda_B} [1 - e^{-\lambda_B t}] \qquad (8)$$

În mod curent se utilizează relația care determină, nu numărul de atomi, ci activitatea λ_B a țintei iradiate în cursul unui timp, t, exprimată în curie sau subunități ale acestuia la 1 ml sau 1 g de substanță A

$$\Lambda_B = \lambda_B N_B = \frac{N_A \sigma_A \Phi}{3 \cdot 10^{10}} [1 - e^{-\lambda_B t}] \qquad (9)$$

Pentru exprimarea activității Λ_B în curie pe gram (activitate specifică), înlocuim în relația (9) N_A cu valoarea :

$$N_A = \frac{Lm\chi}{M}, \quad \text{grame} \qquad (10)$$

în care L — numărul lui Avogadro, $6{,}02 \cdot 10^{23}$ atomi pe moleculă, m — masa țintei în grame ; χ — abundența izotopică a nuclidului A în amestecul natural ; iar M — masa atomică a nuclidului A. Cînd $N_A = L \cdot \chi = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ atomi/mol, $\Lambda = 1$ curie/mol.

Masa în grame a radionuclidului B ce se formează după un timp t de iradiere se determină conform relației :

$$m_B = \frac{\Lambda_B M}{6{,}02 \cdot 10^{23}\ \sigma_A \chi \Phi\, [e^{-\lambda_B t}]}, \quad \text{grame} \qquad (11)$$

După un timp t_1 scurs de la finele iradierii, activitatea Λ_B va fi :

$$\Lambda_B(t_1) = \Lambda_B(t)\ [e^{-\lambda_B t}] = \frac{N_A\ \sigma_A \Phi}{3 \cdot 10^{10}} [1 - e^{-\lambda_B t}][e^{-\lambda_B t_1}], \text{ curie} \qquad (12)$$

iar masa lui va fi :

$$m_B = \frac{\Lambda_B M}{6{,}02 \cdot 10^{23}\ \sigma_A \chi \Phi\, [e^{-\lambda_B t}]\ [1 - e^{-\lambda_B t_1}]}, \text{ grame} \qquad (13)$$

Cazul cînd se formează mai mulți radionuclizi.

În acest caz, activitatea totală la timpul t este exprimată prin suma activităților tuturor radionuclizilor formați :

$$\Lambda_{totală} = \sum_{i=1}^{i=n} \Lambda_i \qquad (14)$$

a) Reacția nucleară $A + n \rightarrow B^* \rightarrow C \rightarrow D$.
Activitatea radionuclidului B^* la timpul de iradiere $t_1 > t$ este dată de relația (12).
Exemplu al acestui tip de reacție nucleară este :

$$^{74}Ge(n, \gamma)\ ^{75m}Ge \rightarrow {}^{75}Ge \quad T_{1/2}\ ^{75m}Ge = 48\ s,$$

care are loc concomitent cu reacția :

$$^{74}Ge(n, \gamma)\ ^{75}Ge \quad T_{1/2}\ ^{75}Ge = 82\ min.$$

Activitatea totală este dată de ecuația :

$$\frac{dN_C^*}{dt} = \lambda_B N_B - \lambda_C N_C \qquad (15)$$

b) Adeseori, într-o reacție nucleară au loc cascade cu formare de mai mulți radionuclizi unul dintr-altul, ca de exemplu :

$$A + n \rightarrow B^* + n \rightarrow C^* \rightarrow D \tag{16}$$

$$\frac{dN_B}{dt} = \sigma_A \Phi N_A - \lambda_B N_B - \sigma_B \Phi N_B \tag{17}$$

$$\frac{dN_C}{dt} = \sigma_B \Phi N_B - \lambda_C N_C$$

c) Pentru cazurile cu mai mult de doi radioizotopi, ecuațiile de geneză devin mai complicate, motiv pentru care se recurge la calculul activității pentru fiecare radionuclid în parte, ori se recurge la aproximații, neglijînd activitatea radionuclizilor de viață foarte scurtă.

Randamentul reacțiilor nucleare descrise mai sus poate fi influențat de unele efecte secundare, între care mai importantă este utilizarea totală sau numai parțială a fluxului de neutroni, datorită fenomenelor de difuzie și absorbție. În acest caz, numai o parte din totalul neutronilor pot provoca reacția nucleară, deoarece o altă parte a lor este împrăștiată pe nucleele țintei sau absorbită în straturile acesteia. În ambele cazuri trebuie aduse corecții valorii fluxului de neutroni, pentru a evita obținerea de valori de activități calculate, mai mari decît cele obținute experimental.

Un flux de neutroni, utilizat pentru analize prin activare, trebuie să fie monoenergetic, izotrop și constant pe tot timpul iradierii. Astfel de fluxuri se realizează la sursele de neutroni sau în reactorii (ansamblurile) subcritici ce folosesc ținte tritiate.

Efectele de absorbție se fac simțite în cazul blocurilor cu ținte de dimensiuni mai mari (groase) și care sînt constituite din nuclizi ce au secțiuni eficace totale mari. În toate aceste cazuri, mai ales cînd în fața fluxului de neutroni se află mai multe blocuri cu ținte de iradiat trebuie să se calculeze coeficientul de absorbție a neutronilor, care intră sub formă de corecție a fluxului de neutroni :

$$\Phi' = \mu_n \Phi \tag{18}$$

în care μ_n este coeficientul de absorbție (efectul de umbră) al neutronilor, definit ca fiind raportul între intensitatea fluxului mediu de neutroni ce traversează ținta și fluxul inițial (în absența țintei).

În calculul coeficientului de absorbție trebuie să se țină seama de următoarele :

a) Difuzia neutronilor. Acest fenomen are loc în cazul țintelor de dimensiuni mici și constituite din nuclizi de masă mică, îndeosebi acelea care conțin mulți atomi de hidrogen. În acest caz, secțiunea eficace totală macroscopică a țintei este dată de relația (în cm^{-1}) :

$$S_{total} = \frac{L}{V} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{m_i}{M_i} \sigma_i \tag{19}$$

în care L este numărul lui Avogadro, $6{,}02 \cdot 10^{23}$; V — volumul țintei exprimat în cm^3 ; σ_i — secțiunea eficace totală a nuclidului i la energia neutronilor respectivi, exprimată în cm^2 (la fel ca în cazul reacțiilor nucleare, secțiunea eficace totală este egală cu suma secțiunilor eficace parțiale, numai că în cazul difuziei neutronilor secțiunea eficace totală este suma secțiunilor eficace de absorbție și de difuzie) ; m_i — masa nuclidului i din țintă, exprimată în grame ; M_i — masa atomică a nuclidului i, în grame.

Cunoscînd S_{total}, se poate scrie relația de geometrie a țintei pentru estimarea lui μ_n :

$$\varepsilon = \frac{2V}{s} S_{total} \tag{20}$$

în care s este suprafața țintei, în cm^2.

Funcție de valorile lui ε, coeficientul de absorbție μ_n poate primi valori diferite :

$$\varepsilon \geqslant 2 \rightarrow \mu_n \neq \frac{1}{2\varepsilon}$$

$$\varepsilon < 2 \rightarrow \mu_n \neq 1 - \frac{\varepsilon}{2}\left(0{,}92 + \ln \frac{1}{\varepsilon}\right)$$

cazul unei foițe, unde

ε = grosimea țintei $\times S_{total}$; cînd ținta are forma unui cilindru, atunci

$$\varepsilon = \text{raza cilindrului} \times S_{total}, \text{ iar } \mu_n \neq 1 - \frac{4}{3}\varepsilon$$

b) În cazul difuziei pronunțate a neutronilor, secțiunea eficace totală de difuzie (secțiunea eficace macroscopică) se determină conform relației pentru S_{total}, în care σ_i este înlocuită cu σ_{idif}. Cunoscînd S_{total} și $S_{difuzie}$, se poate determina coeficientul general de absorbție a neutronilor :

$$\mu_n' = \frac{\mu_n}{1 - \frac{S_{dif}}{S_{total}}(1 - \mu_n)} \tag{21}$$

în care μ_n este coeficientul de absorbție a neutronilor, neglijînd fenomenul de difuzie, fapt ce permite o corelare precisă a calculului teoretic și a celui practic de obținere a activității pentru un radionuclid dat.

ACTIVARE CU PARTICULE ÎNCĂRCATE. În reacțiile nucleare produse de particulele încărcate, fenomenul de rezonanță, la fel ca și în cazul reacțiilor de activare cu neutroni termici, este prezent, dar cu o frecvență redusă, mecanismele lor fiind diferite. Un rol important în reacțiile nucleare cu particule încărcate îl are bariera de potențial, care împiedică pătrunderea particulelor în nucleu. Se știe că totuși reacțiile cu particule încărcate au loc, deși acestea au energia E mai mică decît bariera de potențial. Acest lucru se explică prin efectul de tunelare, care permite particulei să pătrundă în nucleu și să formeze cu acesta un nucleu compus.

Secțiunea eficace a reacției de activare cu particule încărcate este următoarea :

$$\sigma_{ip} = S_{ip}(E)\, \xi\, D_p \tag{1}$$

în care S_{ip} reprezintă secțiunea de ciocnire a particulei de suprafața nucleului ; ξ — probabilitatea de alipire a particulei de nucleu, formîndu-se astfel nucleul compus ; D_p — probabilitatea de descompunere a nucleului compus. Deoarece D_p depinde de lărgimea nivelelor energetice, σ_{ip} devine :

$$\sigma_{ip} = S_{ip}\, \xi \Gamma_p / \Sigma \Gamma_j \tag{2}$$

Pe de altă parte, se știe că secțiunea eficace de formare a nucleului compus este dată de relația :

$$\sigma_{il} = (2l + 1)\, \pi \lambda^2\, P_{il}(E)\, \xi_{il} \tag{3}$$

unde : $\lambda = \frac{\hbar}{m_p v}$; P_{il} reprezintă raportul între pătratul

funcției de undă a particulei absorbite la suprafața nucleului și cea a particulei respinse $P_{il} = |\psi_1|^2/|\psi_2|^2$, care exprimă de fapt penetrabilitatea barierei de potențial. Ținînd seama de acestea, secțiunea eficace a reacției de activare cu particule încărcate este în final dată de relația :

$$\sigma_{ip} = \pi \lambda_i^2 \Sigma(2l + 1) P_{il} \xi_{il} \frac{\Gamma_p}{\Sigma \Gamma_j} = \sigma_i (C) \frac{\Gamma_p}{\Sigma_j \Gamma_j} \qquad (4)$$

în care Γ_j și Γ_p este lărgimea nivelului energetic al particulei, termenul σ_i (C) reprezintă secțiunea de formare a nucleului compus cu particula incidentă, iar termenul al doilea reprezintă raportul statistic dintre lărgimea nivelului energetic corespunzător schemei respective de dezintegrare a nucleului compus și secțiunea procesului revers.
În aproximația Wenzel-Kramers-Brillouin, penetrabilitatea barierei de potențial este descrisă de relația :

$$P_{il}(E) = \sqrt{\frac{B_l}{E} - l e^{-2C_l}} \qquad (5)$$

în care B_l este înălțimea barierei de potențial pentru particula cu sarcina Ze, cu masa compusă $m = \frac{m_p M}{m_p + M}$ și momentul cinetic l ; C_l — intervalul de fază.
Funcție de energia particulei încărcate, asupra reacției de activare se conchid următoarele :
a) În cazul energiilor mici ale particulei, cînd $E/B \ll 1$ și bariera de potențial devine foarte mare, secțiunea de reacție $\sigma_i(C)$, conform metodei Wenzel-Kramers-Brillouin, devine foarte mică, încît reacția nucleară, practic, nu poate avea loc.
b) La energii mari ale particulei, valoarea lui $\sigma_i(C)$ devine foarte apropiată de πR^2. În ambele cazuri (*a* și *b*), se poate opera asupra constantei K, astfel ca trecerea spre valoarea limită a lui $\sigma_i(C)$, adică πR^2, să se facă în mod curgător. Reacțiile nucleare cu particule α, datorită barierei mari de potențial, decurg la energii mari. Astfel, pentru ca să aibă loc reacția (α, n) sau $(\alpha, 2n)$, nucleul compus trebuie să posede o energie mare de excitare, care este egală cu $E_\alpha + B_\alpha$, unde E_α reprezintă energia cinetică a particulei α, iar B_α energia ei de legătură, care poate fi calculată din relația :

$$B_\alpha = -4B_n + 28 \text{ MeV} \qquad (6)$$

în care B_n este energia medie de legătură a fiecărui nucleon introdus în sistem, iar 28 MeV este energia defectului de masă a particulei α.
Funcție de energia particulei α pot avea loc concomitent ambele reacții (α, n), și $(\alpha, 2n)$, dar cu preponderența uneia din ele. Pentru ca nucleul să poată expulza un neutron, trebuie să aibă o anumită energie de excitare :

$$E_{ex} > E_\alpha + B_\alpha$$

Pentru expulzarea celui de-al doilea neutron, nucleul compus, după expulzarea primului, trebuie să aibă încă suficientă energie de excitare, ce depășește cu cîțiva MeV energia de legătură B_n a neutronului în nucleu. Astfel, numărul de neutroni expulzați, conform distribuției Maxwell, va fi :

$$\frac{I_n(E_n)}{I_0} = E_n \sigma_n e^{-\frac{E_n}{T}} \qquad (7)$$

sau pentru reacția $(\alpha, 2n)$:

$$\sigma(\alpha, 2n) \approx \sigma_\alpha \frac{1 - (1 + \Delta E/T) e^{-\frac{\Delta E}{T}}}{1 - \left(1 + \frac{E_{max}}{T}\right) e^{-E_{max}/T}} \qquad (8)$$

în care I reprezintă distribuția energetică a particulelor expulzate, funcție de temperatura T a nucleului exprimată în unități energetice, și de entropia lui.

ACTIVARE MOLECULARĂ, proces în urma căruia moleculele sînt aduse într-o stare (energetică) în care pot participa direct la reacția chimică. Energia de **a.** (E) este reprezentată de excesul de energie peste media de care dispun moleculele, și se obține din relația lui Arrhenius : $k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$, în care k = constanta vitezei de reacție, A = factor preexponențial, R — constanta gazelor, iar T — temperatura. Procesul de **a.** termică a fost bine studiat în cazul reacțiilor în fază gazoasă și se realizează prin ciocniri intermoleculare care conduc la transferul de energie între molecule. Procesul cel mai eficient este transferul energiei de translație în energie de rotație, mai puțin eficient este transferul energiei de translație în energie de vibrație a moleculelor. Metodele experimentale destinate studiului unor asemenea procese elementare de **a.** se bazează fie pe tehnici de relaxare (absorbția și dispersia undelor ultraacustice, relaxarea de rotație și vibrație în tuburi de șoc, spectroscopia cinetică fulger, metoda optico-acustică), fie pe determinări ale vitezei unor procese competitive (fotometrie de fluorescență în infraroșu, spectrofotometrie de chemiluminescență și de luminescență de rezonanță, împrăștierea fasciculelor moleculare). În fază lichidă, mecanismul **a.** termice este puternic influențat de forțele intermoleculare. Alte modalități de realizare a **a.** moleculelor sînt pe cale fotochimică și prin iradierea cu cuante de mare energie. Un capitol special al **a.** îl constituie efectul catalizatorilor, în care caz se produc fenomene de polarizare a moleculelor, procese de transfer de electroni, generare de radicali prin ruperea legăturilor covalente etc.

ACTIVITATE OPTICĂ, proprietatea unor substanțe de a roti planul luminii polarizate liniar (Biot 1815), iar substanțele se numesc optic active. Mărimea **a. o.** este caracterizată prin sensul în care se produce rotația și unghiul de rotație, notat cu α. Convențional se atribuie semnul (+) unei rotații în sensul acelor de ceasornic și substanțele respective se numesc dextrogire, iar semnul (—) se atribuie unei rotații în sens invers acelor de ceasornic și substanțele se numesc levogire. Aceste semne se includ în numele substanțelor optic active și se scriu între paranteze înaintea denumirii chimice a substanței respective. Notațiile vechi, (d) = dextrogir și (l) = levogir, sînt utilizate din ce în ce mai rar deoarece creează confuzii. În prezent se folosesc notațiile R și S, după convenția lui Cahn-Ingold-Prelog.
Substanțele optic active sînt clasificate în două grupe mari, pe baza criteriului condiției structurale determinante a **a. o.**, și anume : (1) chiralitate cristalină și (2) chiralitate moleculară. Din categoria substanțelor cu chiralitate cristalină, exemplul cel mai cunoscut este cuarțul, care apare în stare naturală în cele două forme (dextrogir și levogir). Alte exemple similare sînt cinabrul, cloratul de sodiu, sulfatul de zinc, sulfatul de hidrazină, acidul iodic. Prin topirea sau dizolvarea cristalului dispare și activitatea optică a substanței.
În clasa substanțelor cu chiralitate moleculară sînt cuprinși toți compușii organici sau anorganici care manifestă această proprietate, care se păstrează indiferent de starea fizică (solidă, lichidă, soluție, gazoasă). Două substanțe izomere cu aceeași capacitate de a roti planul luminii polarizate, dar în sensuri opuse, se numesc enantiomeri sau antipozi optici. Amestecul lor echimolar se numește racemic și este optic inactiv datorită unei compensări intermoleculare și se notează (±), (R, S) sau (*d*, *l*). Denumirea de racemic provine dar acidul racemic, numit dat de Berzelius în 1831 unui compus izomer cu acidul tartric optic activ izolat din vin, dar optic inactiv. Ulterior, Pasteur, în 1848, a separat acidul racemic în cei doi acizi tartrici enantiomeri și a generalizat denumirea de racemic la amestecurile echimolare de antipozi optici care se compensează și apar optic inactive.

Mărimea rotației și chiar și sensul ei este influențat, în afara factorilor structurali, și de factori fizici, ca lungimea de undă a luminii polarizate, temperatură, natura solventului și concentrația substanței. Se definește așadar o **rotație specifică** notată $[\alpha]$, specificîndu-se solventul, lungimea de undă și temperatura, care devine o caracteristică a substanței, independentă de factorii menționați :

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

în care α este unghiul de rotație determinat experimental, l = lungimea tubului (în dm) în care se află proba și d = densitatea (în g/cm³). La soluții se folosește relația :

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{100\,\alpha}{l \cdot c}$$

în care c este concentrația în g/100 ml soluție. Majoritatea măsurărilor se fac cu o lampă de sodiu ca sursă de lumină, folosind lungimea de undă de 589 nm a liniei D din spectrul de emisie a metalului. Uneori se mai folosește și rotația molară, notată

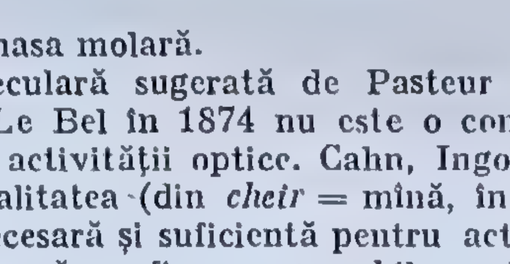
$$[M] = \alpha \frac{M}{100}$$

în care, M = masa molară.

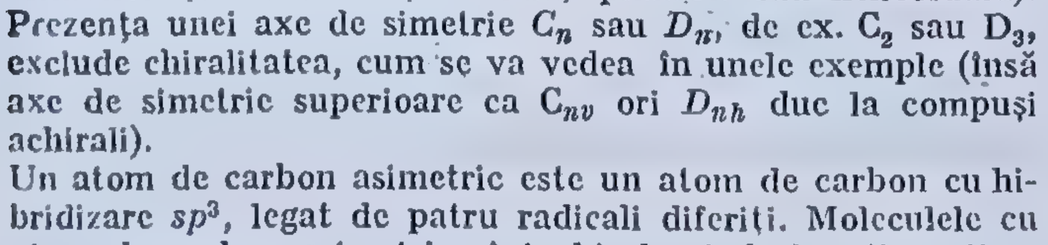
Asimetria moleculară sugerată de Pasteur și definită de Van't Hoff și Le Bel în 1874 nu este o condiție suficientă pentru apariția activității optice. Cahn, Ingold și Prelog au stabilit că chiralitatea (din *cheir* = mînă, în limba greacă) este condiția necesară și suficientă pentru activitatea optică, adică moleculele să nu fie superpozabile pe imaginea lor în oglindă prin mișcări de translație sau de rotație. Asemenea molecule se numesc chirale. Moleculele care se suprapun pe imaginea lor în oglindă se numesc achirale. Izomerii optic activi care se găsesc în raportul obiect-imagine în oglindă sînt deci izomeri sterici deoarece diferă între ei numai prin aranjarea atomilor în spațiu (configurație). Izomerii sterici care nu sînt enantiomeri se numesc diastereoizomeri.

Pentru simplificare se vor împărți substanțele organice optic active datorită chiralității moleculare în compuși cu carbon asimetric (cu chiralitate centrală) și compuși fără carbon asimetric (cu chiralitate axială, planară sau helicoidală). Prezența unei axe de simetrie C_n sau D_n, de ex. C_2 sau D_3, exclude chiralitatea, cum se va vedea în unele exemple (însă axe de simetrie superioare ca C_{nv} ori D_{nh} duc la compuși achirali).

Un atom de carbon asimetric este un atom de carbon cu hibridizare sp^3, legat de patru radicali diferiți. Moleculele cu atom de carbon asimetric sînt chirale și deci optic active. De exemplu, acidul lactic :



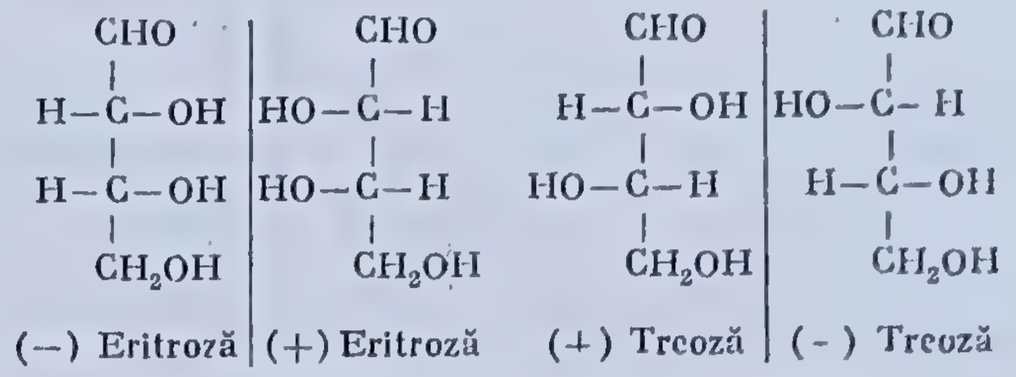
Noțiunea de substituent diferit implică chiar diferențe izotopice ; de exemplu etanolul — d_1 sau 2-deuterobutanul conțin atomi de carbon asimetrici și manifestă activitate optică :



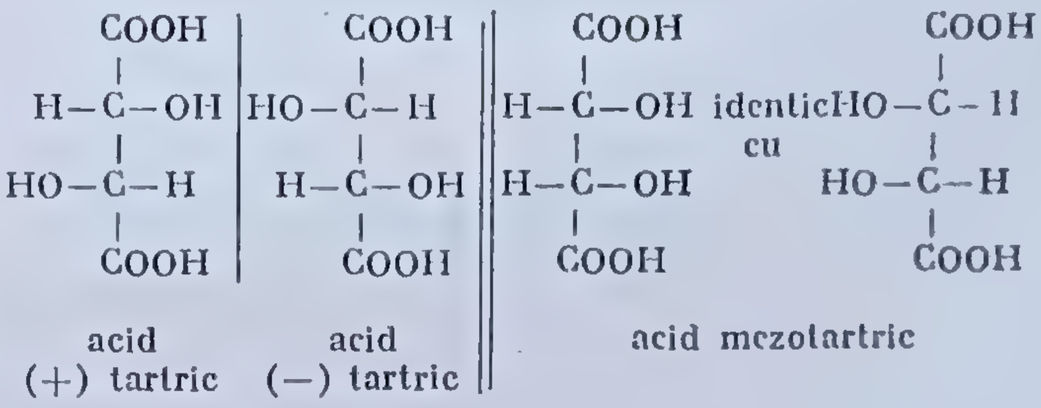
Enantiomerii au multe proprietăți fizice (punct de topire, de fierbere, densitate, solubilitate) și reactivități chimice identice. Diferențele se manifestă față de reactanți ori solvenți chirali (chimici sau biochimici) și față de perturbațiile fizice chirale. În moleculele cu mai mulți atomi de carbon asimetrici, numărul maxim de izomeri optici este 2^n, în care n este numărul de atomi de carbon asimetrici, și care vor forma 2^{n-1} perechi de enantiomeri și, respectiv, de amestecuri racemice. De exemplu, tetrozele conțin doi atomi de carbon asimetrici în moleculă. (În general atomii de carbon asimetrici se notează cu un asterisc.)

$$OHC-\overset{*}{C}HOH-\overset{*}{C}HOH-CH_2OH$$

Cei patru izomeri optici pot fi reprezentați prin următoarele formule de proiecție :



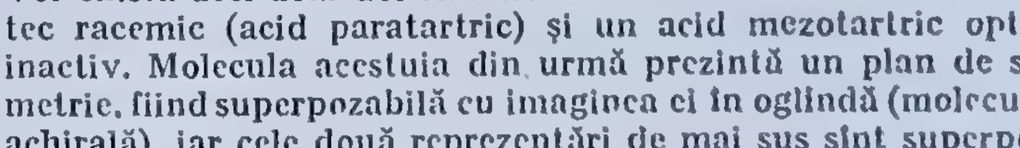
În acest exemplu, fiecare atom de carbon asimetric are substituenți diferiți și deci atomii de carbon asimetrici au structuri diferite între ei. În cazul în care atomii de carbon asimetrici au același fel de substituenți, numărul de izomeri optici se reduce. Exemplul tipic studiat chiar de Pasteur este al acidului tartric :



Vor exista deci doar doi enantiomeri care vor forma un amestec racemic (acid paratartric) și un acid mezotartric optic inactiv. Molecula acestuia din urmă prezintă un plan de simetrie, fiind superpozabilă cu imaginea ei în oglindă (moleculă achirală), iar cele două reprezentări de mai sus sînt superpozabile prin mișcări de translație și de rotație în plan. Cei doi atomi de carbon asimetrici ai acidului mezotartric au configurația inversă, pe cînd atomii de carbon asimetrici din acizii (+)- și, respectiv, (—)-tartric au configurația identică. Termenul mezo s-a extins la toți compușii optic inactivi care conțin în moleculă atomi de carbon asimetrici dar care se compensează intramolecular.

Compușii optic activi cu mai mulți atomi de carbon asimetrici se găsesc în clasa zaharurilor : cetohexozele au în formă ciclică 3 atomi de carbon asimetrici și se cunosc toți cei 8 izomeri optici, iar aldohexozele au 4 atomi de carbon asimetrici și deci există 16 izomeri optici : în forma ciclică, numărul izomerilor optici se dublează datorită carbonului glicozidic care devine și el chiral.

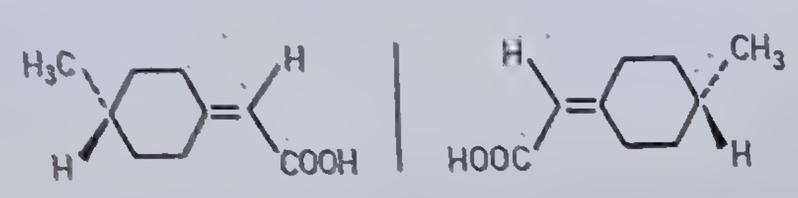
Dintre compușii fără atom de carbon asimetric, chiralitatea axială a alenelor a fost prevăzută chiar de Van't Hoff.



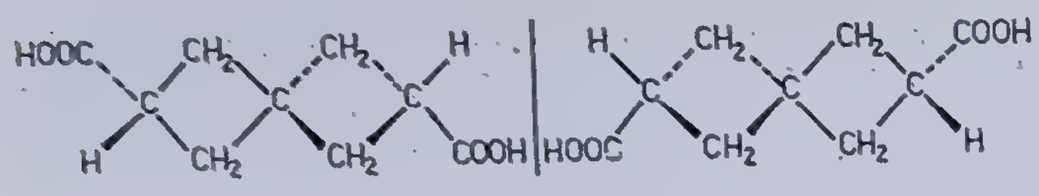
Substituenții sînt așezați în planuri perpendiculare și deci apar forme nesuperpozabile, chirale. Primul compus optic activ din această clasă, difenildi-α-naftilalena, a fost sintetizat de Mills în 1936; el posedă o axă de simetrie C_2 perpendiculară pe axa moleculei.

În general, cumulenele cu număr par de duble legături, în care substituenții se găsesc în planuri perpendiculare, sînt chirale și prezintă deci activitate optică dacă substituenții sînt diferiți.

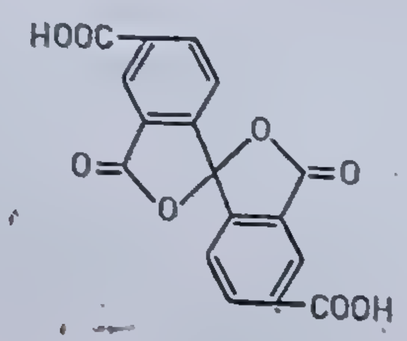
Prin înlocuirea unei duble legături a alenei cu un ciclu, chiralitatea moleculei se păstrează. Primul compus optic activ de acest tip, acidul metilciclohexilidenacetic, a fost obținut în 1909 de Pope:



Înlocuirea ambelor duble legături din alenă cu cicluri conduce la o clasă de compuși numiți spirani, compuși biciclici cu un singur atom de carbon comun. Planurile celor două cicluri sînt perpendiculare și, prin substituție, molecula poate deveni chirală, cum a prevăzut Dan Rădulescu în 1920, exemplu acidul spiroheptan-2,6-dicarboxilic (Baker, 1931):



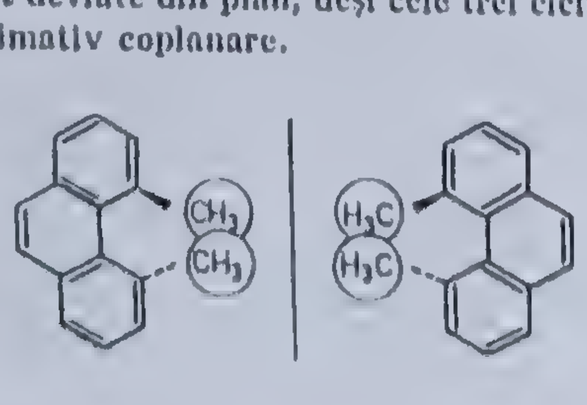
Primul spiran a fost obținut de Mills în 1920:



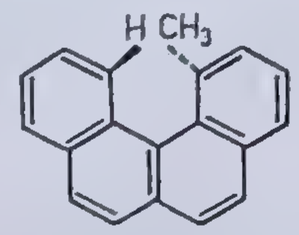
Spiroditetrahidrofuranul, preparat de Ponomarev în 1953, este optic activ, deoarece însuși ciclul este asimetric și nu datorită prezenței substituenților:

Pentru a. o. produsă de împiedicarea rotației libere în jurul legăturilor carbon-carbon, v. *Atropizomerie*.

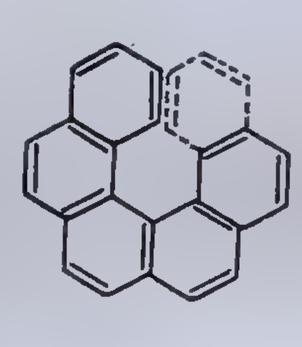
A. o. mai poate fi rezultatul unor devieri elicoidale de la coplanaritate. Newman a reușit să sintetizeze 4,5-dimetilfenantrenul optic activ deoarece grupele metil interferează considerabil și sînt deviate din plan, deși cele trei cicluri benzenice rămîn aproximativ coplanare.



În cazul 5-metil-3,4-benzofenantrenului, ciclurile sînt foarte apropiate, așa încît grupa metil din poziția 5 interferează cu atomul de hidrogen din poziția 5′ și iese din plan, apărînd a.o.:

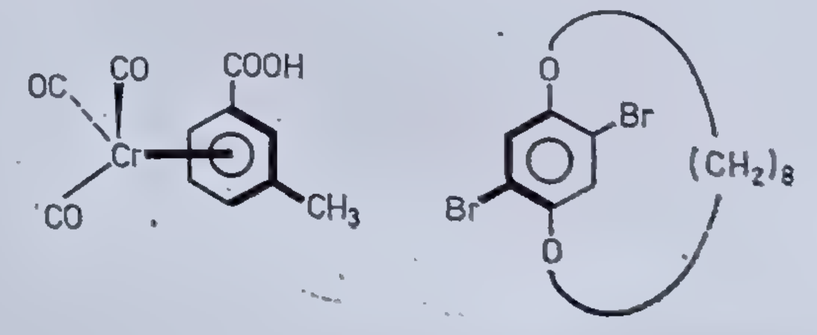


La hexahelicen, chiar sistemul de cicluri devine necoplanar, așa că izomerii optici apar chiar la hidrocarbura nesubstituită și au o rotație specifică foarte mare (Newman, 1955):



trans-Cicloalchenele, ca de exemplu *trans*-ciclooctena, adoptă o geometrie elicoidală, chirală; de remarcat că asemenea moleculă posedă o axă de simetrie C_2.

Exemple de chiralitate planară sînt molecule provenite dintr-o moleculă plană fără axă de simetrie coplanară, prin atașarea unei grupe care iese afară din plan; așa sînt complecșii aren-cromtricarbonilici sau eterii macrociclici ai derivaților hidrochinonei; în ultimul caz se remarcă prezența unei axe de simetrie C_2 perpendiculare pe planul inelului aromatic.



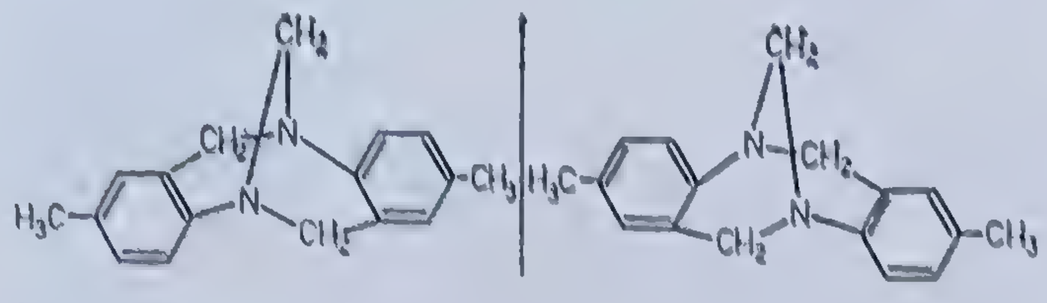
Unele sisteme heterociclice condensate liniar pot fi neplane, apărînd pliate de-a lungul unei axe, ceea ce determină asimetria moleculară și apariția activității optice. Compușii cu structuri de tipul:

X = AsEt, AsPh (=O), SbC_6H_4COOH

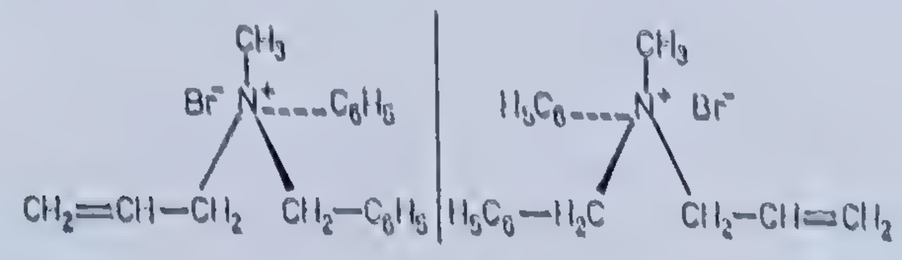
au putut fi separați în formele optic active.

Atomul de azot tricovalent are o configurație piramidală. De aceea, aminele secundare și terțiare de tipul NHRR′ și NRR′R″ ar trebui să prezinte activitate optică, fiind chirale. Încercările lui Meisenheimer de a separa astfel de compuși în enantiomeri au eșuat datorită unei racemizări rapide, bariera de energie a schimbării configuraționale fiind destul de mică. Dacă se fixează atomul de azot într-o structură rigidă se poate însă realiza separarea compusului în antipozi

optici. Prelog a reuşit în 1944 separarea bazei lui Tröger în enantiomeri :

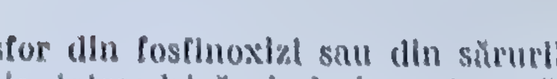


În aminoxizi şi în sărurile de amoniu cuaternar, atomul de azot are o configuraţie tetraedrică şi deci, dacă are substituenţi diferiţi, devine un atom asimetric şi manifestă a. o. Iodura de alilbenzilfenilmetilamoniu se separă în enantiomeri :



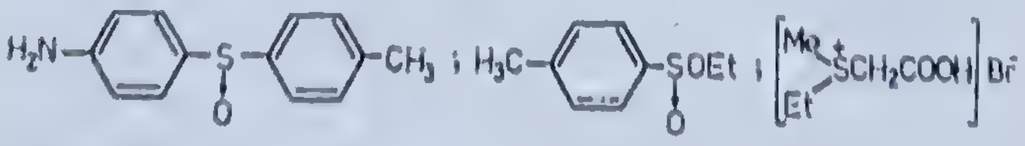
La fel este situaţia sistemelor azaspiranice, care au confirmat configuraţia tetraedrică a azotului cuaternar, ca în bromura de 4-fenil-4'-carbetoxibispiperidinspiran.

Fosfinele terţiare cu trei grupe diferite, care au şi ele o configuraţie piramidală ca aminele, se racemizează mult mai lent decît aminele şi pot fi separate în antipozi optici :

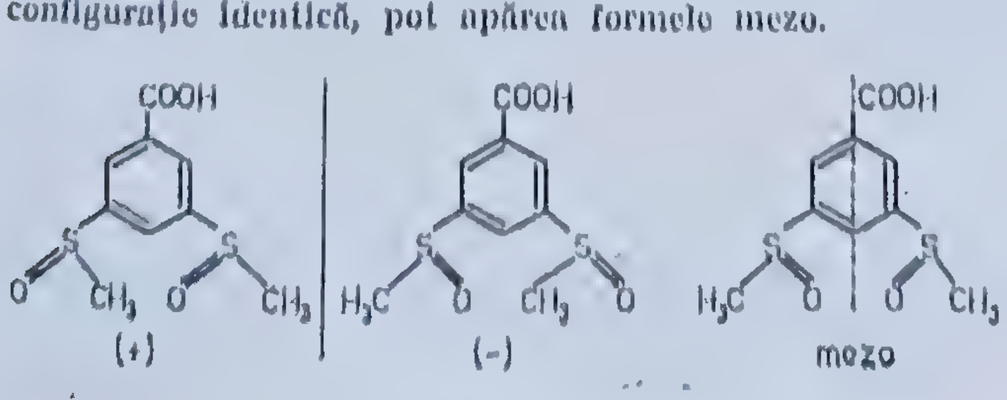


Atomul de fosfor din fosfinoxizi sau din sărurile de fosfoniu are configuraţie tetraedrică şi deci poate apărea ca fosfor asimetric, prin substituţie potrivită cu substituenţi diferiţi. Exemple : etilfenilmetilfosfinoxid, iodură de benziletilfenilmetilfosfoniu. O comportare similară au şi compuşii spiranici cu fosfor.

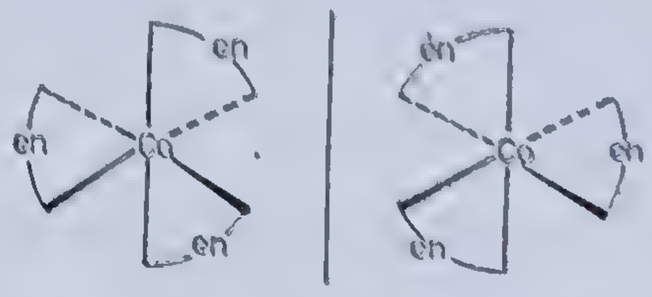
Sulful tricovalent are configuraţie piramidală ca şi azotul şi fosforul şi totodată viteza de racemizare fiind lentă, sulfoxizii, esterii sulfinici sau sărurile de sulfoniu pot prezenta a. o. datorită atomului de sulf asimetric.



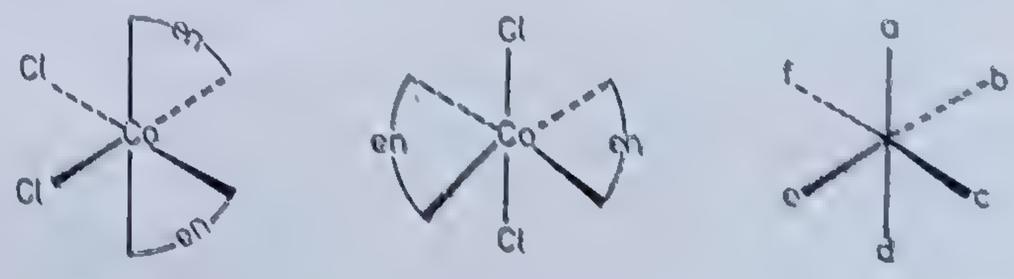
În cazul mai multor atomi de sulf asimetrici apar evident mai mulţi izomeri optici, însă dacă atomii de sulf asimetrici au configuraţie identică, pot apărea formele mezo.



Precum a arătat prima dată Werner (1900), la compleşii metalici octaedrici, unele combinaţii complexe anorganice hexacoordinate prezintă a. o. dacă sînt chirale ; cu liganzi monodentaţi trebuie ≥ 4 liganzi diferiţi ; cu liganzi bidentaţi de tipul etilendiaminei (en) se obţin uşor compleşi optic activi :

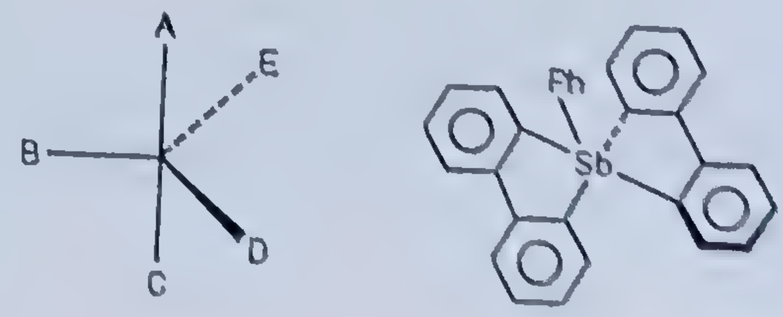


Asemenea compleşi au o axă de simetrie D_3. Uneori a. o. serveşte pentru precizarea diastereoizomeriei ; de exemplu, dintre cei doi diastereoizomeri $Co^{III}(en)_2Cl_2$, doar primul, *cis*, cu o axă C_2, este optic activ, putînd fi scindat în enantiomeri, în timp ce al doilea, *trans*, cu o axă D_{2h} este superpozabil peste imaginea sa în oglindă, deci achiral.



Compleşii cu geometrie octaedrică şi şase substituenţi diferiţi (*a*—*f*) dau naştere la 15 perechi de enantiomeri.

Geometria de bipiramidă trigonală a compleşilor pentacoordinaţi duce la 10 perechi de enantiomeri, cînd toţi cei 5 liganzi (A—E) sînt diferiţi (a se compara aceste cifre cu situaţia compuşilor tetraedrici cu o singură pereche de enantiomeri cînd toţi cei patru substituenţi sînt diferiţi). Fosforul, arsenul, stibiul şi bismutul dau naştere unor combinaţii pentacovalente. S-a dovedit prin analiză cu raze X geometria de bipiramidă trigonală, deci chiralitatea, la majoritatea acestor combinaţii, de exemplu la complexul de stibiu : bis(2,2'-bifenilen)-fenilstibiu.



V. şi *Asimetrie, Dicroism circular, Efect Cotton, Enantiomeri.*

ACTIVITATE TERMODINAMICĂ, mărime de stare, frecvent utilizată în termodinamică, electrochimie etc. De ex., în cazul unei soluţii de neelectroliţi, activitatea unui component este definită de raportul :

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}$$

dacă vaporii se comportă ca gaz ideal (p_i = presiunea parţială de vapori a componentului i, p_i^0 = presiunea de vapori a substanţei pure, la aceeaşi temperatură) sau de raportul :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$$

dacă vaporii se comportă ca gaz real (f = fugacități). Expresia potențialului chimic al componentului i este dată de relația :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

corespunzătoare celei a soluțiilor ideale în care, în locul fracției molare x_i, figurează activitatea a_i. Raportul :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{f_i^0 x_i} = \frac{p_i}{p_i^0 x_i}$$

definește coeficientul de activitate γ_i, cu condiția ca, la diluție infinită, γ_i să fie egal cu unitatea. În cazul unei soluții binare, notînd cu (1) solventul și cu (2) substanța dizolvată, rezultă :

$$\lim_{x_2 \to 0} \gamma = 1$$

Activitatea și coeficientul de activitate diferă în funcție de modul în care este exprimată concentrația soluției :
— în fracții molare (x) $a_x = \gamma x$
— în concentrații (mol · l^{-1}) $a_c = fc$
— în molalități (m) $a_m = \gamma' m$
coeficienții corespunzători de activitate fiind :
γ = coeficient rațional de activitate
f = coeficient molar de activitate
γ' = coeficient practic (molal) de activitate.
În soluții suficient de diluate, $\gamma = f = \gamma'$. Relații simple permit să se treacă de la un coeficient de activitate la altul. De ex. :

$$\frac{f}{\gamma} = \frac{\rho_0}{\rho} \frac{[M_1 + (M_2 - M_1)x]}{M_1}$$

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = 1 - x$$

în care ρ, ρ_0 = densitățile soluției și solventului și M_1, M_2 = masele moleculare ale componenților.
Diferențiala expresiei potențialului chimic :

$$d\mu_1 = RT \ d \ln a_1$$

permite să se calculeze activitatea unui component al soluției binare dacă este cunoscută activitatea celuilalt component. Utilizînd ecuația Gibbs-Duhem se obține :

$$d \ln a_2 = - \frac{1 - x}{x} d \ln a_1$$

sau, înlocuind $a_1 = \gamma_1 x_1$:

$$d \ln \gamma_2 + d \ln x = - \frac{1 - x}{x} d \ln \gamma_1 - \frac{1 - x}{x} d \ln (1 - x)$$

se stabilește relația frecvent folosită :

$$d \ln \gamma_2 = - \frac{1 - x}{x} d \ln \gamma_1$$

A. intervine în studiul termodinamic al soluțiilor de electroliți. În cazul soluțiilor de electroliți slabi se aplică legea echilibrului chimic la procesul de disociație electrolitică :

$$x = \nu_+ x^{\nu_+} + \nu_- x^{\nu_-} ; \frac{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}{a_2} = K$$

în care a_2 = activitatea părții nedisociate a electrolitului
a_+, a_- = activitățile celor doi ioni
K = constanta de disociație electrolitică.

În soluții diluate, a_2, a_+, a_- se pot considera egale cu concentrațiile volumetrice respective. În cazul soluțiilor electroliților tari, total disociați la orice concentrație, Lewis a propus să se considere $K = 1$ și deci :

$$a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_2$$

Se definește activitatea medie a electrolitului ($\nu = \nu_+ + \nu_-$):

$$a_\pm = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = a_2^{\frac{1}{\nu}}$$

și coeficientul mediu de activitate :

$$\gamma_\pm = \frac{a_\pm}{c_\pm}$$

în care :

$c_\pm$ = concentrația medie a electrolitului = $(c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$

La concentrația volumetrică c a electrolitului sînt valabile relațiile :

$$c_+ = \nu_+ c \ ; \ c_- = \nu_- c \ ; \ c_\pm = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} c$$

Coeficienții individuali de **a.** ai cationilor (γ_+) și anionilor (γ_-) sînt definiți conform relațiilor :

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{c_+} \ ; \ \gamma_- = \frac{a_-}{c_-}$$

iar coeficientul mediu de **a.** are expresia :

$$\gamma_\pm = \frac{[(a_+^{\nu_+})(a_-^{\nu_-})]^{\frac{1}{\nu}}}{[(c_+^{\nu_+})(c_-^{\nu_-})]^{\frac{1}{\nu}}} = \left[\left(\frac{a_+}{c_+}\right)^{\nu_+} \left(\frac{a_-}{c_-}\right)^{\nu_-}\right]^{\frac{1}{\nu}} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

A. medie a electrolitului rezultă atunci :

$$a_\pm = \nu_\pm c_\pm = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} c$$

A. și coeficientul de **a.** se determină, experimental, la soluții de neelectroliți ca și la soluții de electroliți, pe cale osmotică, din studiul tensiunii de vapori a solventului și, în unele cazuri, a substanței dizolvate din soluție, din studiul coborîrii temperaturii de congelare și al ridicării temperaturii de fierbere a solventului. În cazul soluțiilor de electroliți se mai folosesc determinări de solubilitate și de tensiuni electromotoare ale unor pile galvanice. Studiul **a.** și coeficientul de **a.** a fost extins la cazul soluțiilor multicomponente de neelectroliți și de electroliți. Au fost elaborate teorii ale coeficientului de **a.** (V. *Coeficient de* **a.**). Pentru **a.** și coeficientul de **a.** ale gazului real și amestecurilor de gaze reale v. *Fugacitate*.

ACUMULATOR. Pilă galvanică secundară, a cărei funcționare se bazează pe o reacție electromotrice activă (REMA) reversibilă. Se construiește în variante convenționale și neconvenționale. În cea dintîi variantă, **a.** conține un electrolit acid (H_2SO_4 aq) sau alcalin (KOH aq), și un electrod de specia întîi asociat cu altul de specia a doua ;

unele din ele (**a.** acid cu Pb/PbO_2) cunosc o tradiție centenară. **A.** reprezintă o sursă de putere instantanee, avînd largă utilizare la electrotracțiune, ca starter în automobilul convențional, la alimentarea unor consumatori izolați și alte necesități publice. Este una din cele mai răspîndite căi de stocare a energiei electrice — via energie chimică, acumulată, în timpul încărcării, la electrozi. Progresul tehnologic și solicitarea crescîndă a economiei pentru surse de putere vor asigura dezvoltarea **a.** și vor consolida rolul lor de sursă de putere auxiliară, chiar și în viitorul dependent de energia solară și cea nucleară. Acumulatoarele electrice constituie sisteme capabile să înmagazineze energie electrică prin transformările chimice generate la electrozi în timpul încărcării (fenomen de electroliză) și să o libereze sub formă de curent continuu, în timpul descărcării. Constructiv, unitatea de bază o constituie elementul rezultat prin asocierea unui electrod pozitiv (catod) cu altul negativ (anod), aflați în contact cu electrolitul. Legarea în serie sau paralel (eventual mixtă) a elementelor conduce la bateria de acumulatoare, care conține conductori de interconectare, terminali și un bac. Caracteristicile **a.** sînt exprimate prin energia acumulată (Wh), densitatea de energie (Wh/kg), densitatea de putere (W/kg), capacitatea (Ah), tensiunea medie la borne (V), curentul de descărcare maxim (A), compoziția electrolitului (procentuală, densitatea în °Be) și limita de descărcare (V). REMA este guvernată de legi termodinamice, conform cărora energia electrică maximă $zFE = -\Delta G$ (unde z este numărul electronilor schimbați, F — numărul lui Faraday, E — forța electromotoare, corespunzătoare regimului de echilibru, și ΔG — variația de entalpie liberă. În regim dinamic, în care **a.** debitează energie, tensiunea la borne $|E_B| < |E|$. Diferența dintre cele două regimuri se caracterizează prin intervenția supratensiunii, care este o măsură a ireversibilității REMA și deci a polarizării electrozilor (interfețelor electrod/electrolit), dependentă de intensitatea/densitatea curentului, energia de activare a reacției de transfer de sarcină, de efecte electrocatalitice (v. *Electrocataliza*), rezistența electrolitului, temperatură, natura chimică a electrozilor și proprietățile de transport masic spre și dinspre interfața electrod/electrolit. REMA se poate scrie în general în felul următor:

$$O_1 + R_2 \underset{i}{\overset{d}{\rightleftharpoons}} R_1 + O_2 \qquad (1)$$

unde O și R reprezintă stările oxidate și reduse ale speciilor „1" și „2" și constituie suma reacțiilor de la cei doi electrozi:

$$O_1 + ze \underset{i}{\overset{d}{\rightleftharpoons}} R_1 \text{ (catod)} \qquad (2)$$

și

$$R_2 \rightleftharpoons O_2 + ze^- \text{ (anod)} \qquad (3)$$

Speciile electroactive implicate în REMA pot fi elemente chimice, oxizi, hidroxizi sau săruri, deseori adiționate cu diferiți agenți; simbolurile d și i semnifică descărcarea și încărcarea **a.** Reacția de descărcare este spontană și are loc atunci cînd **a.** este solicitat să livreze putere, dar cea de încărcare, avînd afinitate pozitivă ($\Delta G > 0$), trebuie susținută energetic, folosind o sursă de curent continuu. Gradul de valorificare a sarcinii înmagazinate la încărcare se exprimă cu ajutorul randamentului de încărcare $r_i = t_d/t_i$, unde t_d și t_i reprezintă timpii consumați la descărcarea și respectiv la încărcarea cu aceeași intensitate de curent. Dacă intensitatea curentului la descărcare (I_d) nu coincide cu cea de la încărcare (I_i), $r_i = I_d t_d / I_i t_i$. Randamentul energetic se calculează cu raportul $r_w = \int_0^{t_d} I_d E_{B,d}\, dt / \int_0^{t_i} I_i E_{B,i}\, dt$, unde $E_{B,i}$ și $E_{B,d}$ reprezintă tensiunile la bornele **a.** la încărcare și, respectiv, descărcare. Valorile integralelor sînt proporționale cu mărimile suprafețelor definite de curbele de încărcare și descărcare, axele de coordonate și limitele de timp t_d și t_i (fig. 1); randamentul este cu atît mai bun cu cît descărcarea se face cu o viteză mai mică (intensitate de curent mică), deoarece condițiile sînt mai apropiate de reversibilitatea termodinamică. Se cheltuiesc eforturi mari de cercetare pentru ameliorarea randamentului de utilizare al **a.** în domenii termice cît mai largi, și la viteze cît mai mari. În condiții obișnuite de exploatare, capacitatea la descărcare va fi controlată de electrodul care

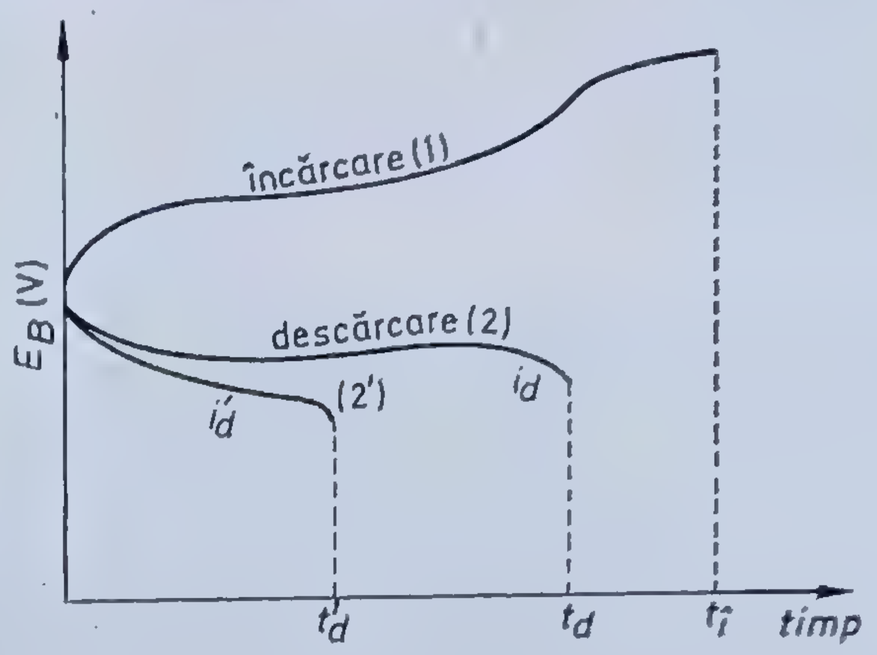


Fig. 1. Curbele de încărcare și descărcare a unui acumulator

limitează funcționarea **a.** La încărcare, scurgerea curentului poate avea loc indefinit, deoarece după regenerarea materialelor electroactive are loc electroliza apei (dacă solventul este apa), ceea ce conduce la supraîncărcare, soldată cu epuizarea parțială a apei (e necesară corectarea conținutului ei prin adaos) și micșorarea randamentului de utilizare. De aceea, pentru a evita acumularea sub presiune a amestecului exploziv de hidrogen și oxigen, închiderea elementelor se face cu dopuri ce prezintă orificii. Din punct de vedere termodinamic, electroliza apei ar trebui să se desfășoare preferențial față de reacțiile de regenerare a compușilor electroactivi de la electrozii **a.** (fig. 2) dacă n-ar interveni supratensiunea de descărcare a hidrogenului și oxigenului; aceasta face posibilă funcționarea acumulatoarelor și deci stocarea electrochimică a energiei electrice. O caracteristică esențială, avînd deosebite implicații în electrotracțiune, o constituie densitatea masică (sau volumică) a energiei (v. *Conversia electrochimică a energiei*), adică numărul de Wh stocați pe unitatea de masă (sau de volum) de acumulator. Valorile practic atinse se situează întotdeauna la cote ce nu depășesc 20% din valoarea calculată. Gradul de ireversibilitate în funcționarea **a.** este reflectat de anduranță, exprimată prin numărul de reciclări la care poate fi supus **a.**; cu cît numărul de reciclări e mai mare, cu atît viața lui este mai lungă și deci este mai avantajos economic (v. Tabelul 1).

Tabelul 1

Densități masice de energie (Wh/kg) și anduranțe (număr maxim de reciclări ale unor acumulatoare)

Acumulator	E ($I=0$)	W_g(Wh/kg) calculată*	W_g(Wh/kg) practică	Nr. reciclări
Pb/PbO_2	2,0	161	10—35	500—1500
Ni/Fe	1,6	250	25—35	—3000
Ni/Cd	1,35	210	25—35	1000—2000
Ag/Zn	1,6	220 (Ag/Ag_2O)		
		350 (Ag/Ag_2O_2)	70—130	50
Ag/Cd	1,5	150 (Ag/AgO_2)	30—45	
		245 (Ag/Ag_2O_2)	45—60	200

* inclusiv masa electrolitului.

Acumulatoare convenționale. Acumulatorul acid cu Pb/PbO_2. Este cel mai răspîndit și denumirea de **a.** convențional derivă de la faptul că REMA se desfășoară între substanțe comune (tradiționale) și în electrolit apos. Realizat de inginerul francez Planté (1859), se simbolizează prin lanțul electrochimic (+) $PbO_2/H_2SO_{4,aq}/Pb(-)$, iar reacțiile potențial active (RPA) de la cei doi electrozi, în timpul descărcării, sînt următoarele :

$$(-)\ Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^-;\ \Delta G^\circ = -13\ \text{kcal/mol},\ \varepsilon^\circ = 0{,}303\ \text{V/EHN}$$

$$(+)\ PbO_2 + HSO_4^- + 3H^- + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O;\ \Delta G^\circ = -74{,}99\ \text{kcal/mol},\ \varepsilon^\circ = 1{,}627\ \text{V/EHN}$$

Reacția globală de descărcare este suma reacțiilor de electrod :

$$Pb + PbO_2 + 2HSO_4^- + 2H^+ \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O;\ \Delta G^\circ = -88{,}94\ \text{kcal/mol},\ E^\circ = 1{,}930\ \text{V}$$

Deoarece reacțiile sînt reversibile, acumulatorul se poate regenera (încărca) printr-un proces de electroliză, în timpul căruia polii acumulatorului se leagă *în paralel* cu polii unei surse de curent continuu. Dacă acumulatorul nu funcționează în condiții standard, FEM se calculează cu expresia :

$$E = \left(0{,}303 + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{a_{HSO_4^-}}{a_{H^+}}\right) + \left(1{,}627 + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{a_H^3 + a_{HSO_4^-}}{a_{H_2O}^2}\right) =$$

$$1{,}930 + 0{,}059\lg(a_{H^+}\cdot a_{HSO_4^-}/a_{H_2O}),$$

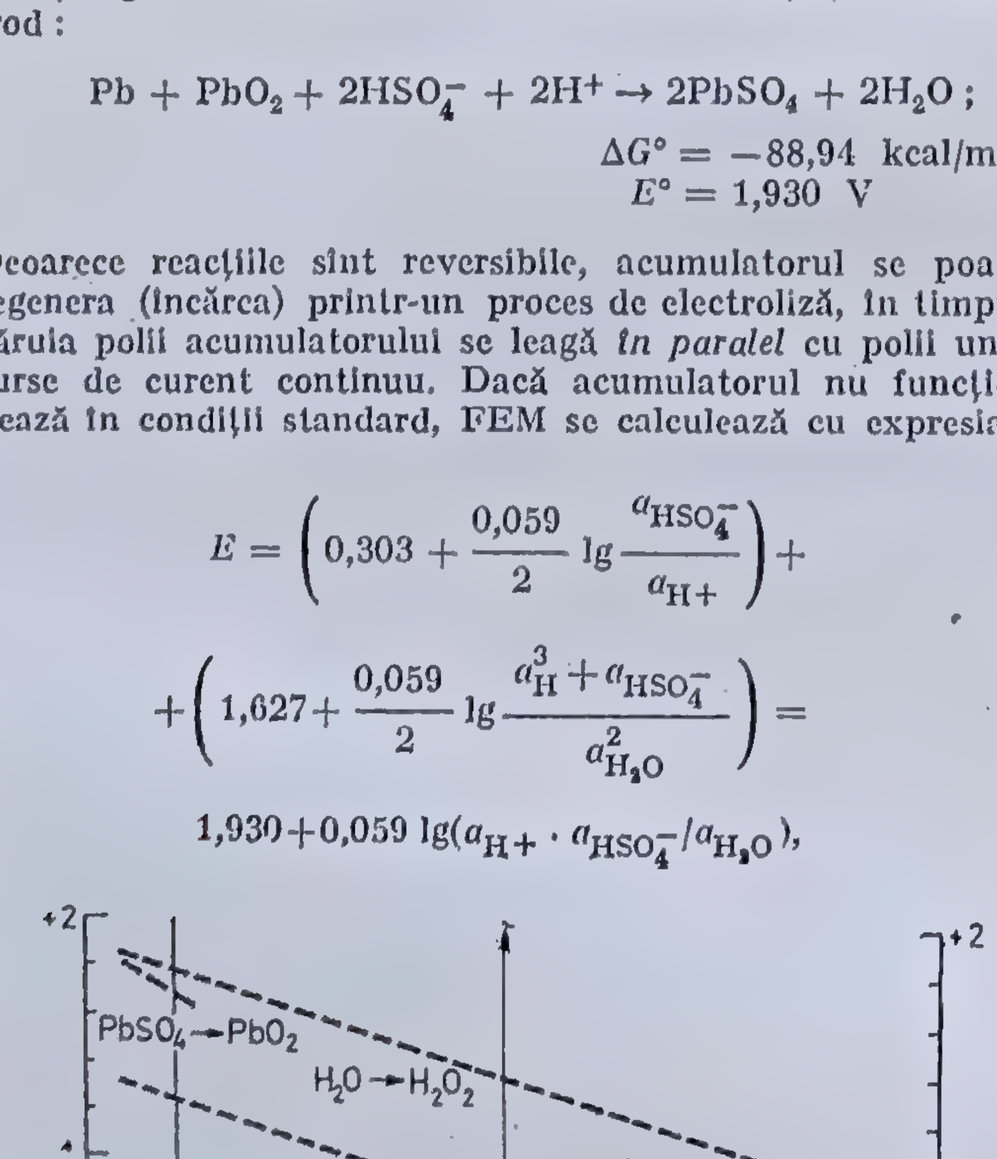


Fig. 2. Dependența de *p*H a unor potențiale de electrod raportate la EHN

În acumulatoarele acide cu Pb, concentrația acidului sulfuric este de ~34% (masic), unde conductivitatea electrolitului fiind maximă, supratensiunea ohmică e minimă. Deoarece în cursul descărcării se consumă H_2SO_4, ceea ce determină scăderea densității electrolitului sub 1,26 g/cm³ (=30°Bé), cît era în stare încărcată, măsurarea densității oferă o cale comodă de apreciere a stării de încărcare a **a.** Limita de descărcare, a cărei depășire prejudiciază funcționarea **a.** este de 1,8 V, ceea ce corespunde unei densități de ~1,10 g/cm³ (~13,5°Bé ≃ 15% masic H_2SO_4). În timpul încărcării tensiunea la borne crește, iar la 2,4 V începe descărcarea hidrogenului pe electrodul de PbO_2, ceea ce constituie indiciul pentru sfîrșitul încărcării **a.** După cum rezultă din fig. 2, degajarea H_2 pe plumb și a oxigenului pe PbO_2 sînt termodinamic permise, dar, în realitate, obstacole cinetice, soldate cu supratensiuni mari pentru aceste reacții indezirabile, explică funcționarea **a.** cu plumb. Din păcate, eliminarea completă a acestor reacții parazite nu este posibilă și autodescărcarea **a.** este consecința descărcării hidrogenului la electrodul de Pb și reducerea PbO_2, de către plumbul din matrița polului pozitiv, la celălalt electrod. Aceste reacții nu încetează nici în timpul funcționării acumulatorului, determinînd formarea unor potențiale mixte : la electrodul de Pb : $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$ (RPA)

$$\left.\begin{aligned} 2H^+ + 2e^- &\rightarrow H_2 \\ Pb + 2H^+ &\rightarrow Pb^{2+} + H_2 \end{aligned}\right\}\ \text{(Reacții parazite)}$$

la electrodul de PbO_2 : $PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$ (RPA)

Reacții parazite

$$\begin{cases} Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^- \\ PbO_2 + Pb + HSO_4^- + 2H^+ \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O \end{cases}$$

Descărcarea hidrogenului este catalizată de metalele nobile sau ionii acestora și, de aceea, prezența lor accidentală în **a.** poate compromite iremediabil buna lui funcționare. O pierdere ireparabilă a capacității poate surveni în urma sulfatării electrozilor. Sulfatarea constă în îmbătrînirea $PbSO_4$, care se formează la descărcarea și autodescărcarea acumulatorului : granulele de $PbSO_4$, inițial fine, se mărese cu timpul, devenind mai greu oxidabile și reductibile. Minimizarea sulfatării se realizează printr-o exploatare îngrijită a acumulatorului și prin utilizarea unor adaosuri de electrolit. **A.** cu plumb conține un mare număr de plăci (electrozi) subțiri (12—17), pentru a genera energie cu viteza reclamată de pornirea motorului cu care este echipat automobilul convențional. Atunci cînd nu se cer curenți intenși, numărul plăcilor este mai mic, grosimea lor e mai mare și anduranța superioară. Plăcile catodice se confecționează dintr-o rețea (suport, jucînd rolul de colector de curent) pe care se presează pasta ce conține PbO, Pb și $H_2SO_{4,aq}$. După uscare prin încălzire, are loc formarea electrozilor prin oxidare (PbO_2) sau reducere (Pb). Oxidul destinat plăcilor negative conține și agenți de expandare (amestec de negru de fum, $BaSO_4$ și o substanță organică provenită din lignină (v. tipuri de electrozi din **a.** cu plumb, în fig. 3). Exploatarea la temperaturi coborîte (iarna) reclamă electrolit mai concentrat (densitate 1,300 g/cm³), pe cînd la temperaturi ridicate, o anduranță superioară este atinsă cu electrolit mai diluat (densitate 1,22 g/cm³). **A.** utilizate la pornirea automobilelor convenționale se încarcă în timpul rulajului (dinam, alternator) la o tensiune bine determinată, controlată de un regulator de tensiune. Depășirea unor limite superioare (de exemplu de 15 V pentru **a.** de 12 V) este indezirabilă, deoarece **a.** se supraîncarcă, are loc descompunerea apei și încălzirea electrolitului, cu efect nefast asupra vieții **a.** Funcționarea

în condiţii optime a regulatorului este reflectată şi de un consum redus de apă distilată, pe cînd, dimpotrivă, un consum exagerat de apă distilată sau chiar un consum nul indică o defecţiune în sistemul de control al încărcării **a.** Viaţa **a.** utilizate la automobile este de cîţiva ani, principala cauză a scoaterii din uz fiind coroziunea reţelei electrodului pozitiv. **A.** echipate cu plăci groase (utilizate la electrocare, stivuitoare ş.a.) au viaţa mai lungă (5—10 ani). **A.** utilizate în telefonie sau la acţionarea unor semnale de alarmă, exploatate în regimuri mai blînde (intensitate de curent de ordinul zecilor de mA), au viaţa de pînă la 30 de ani.

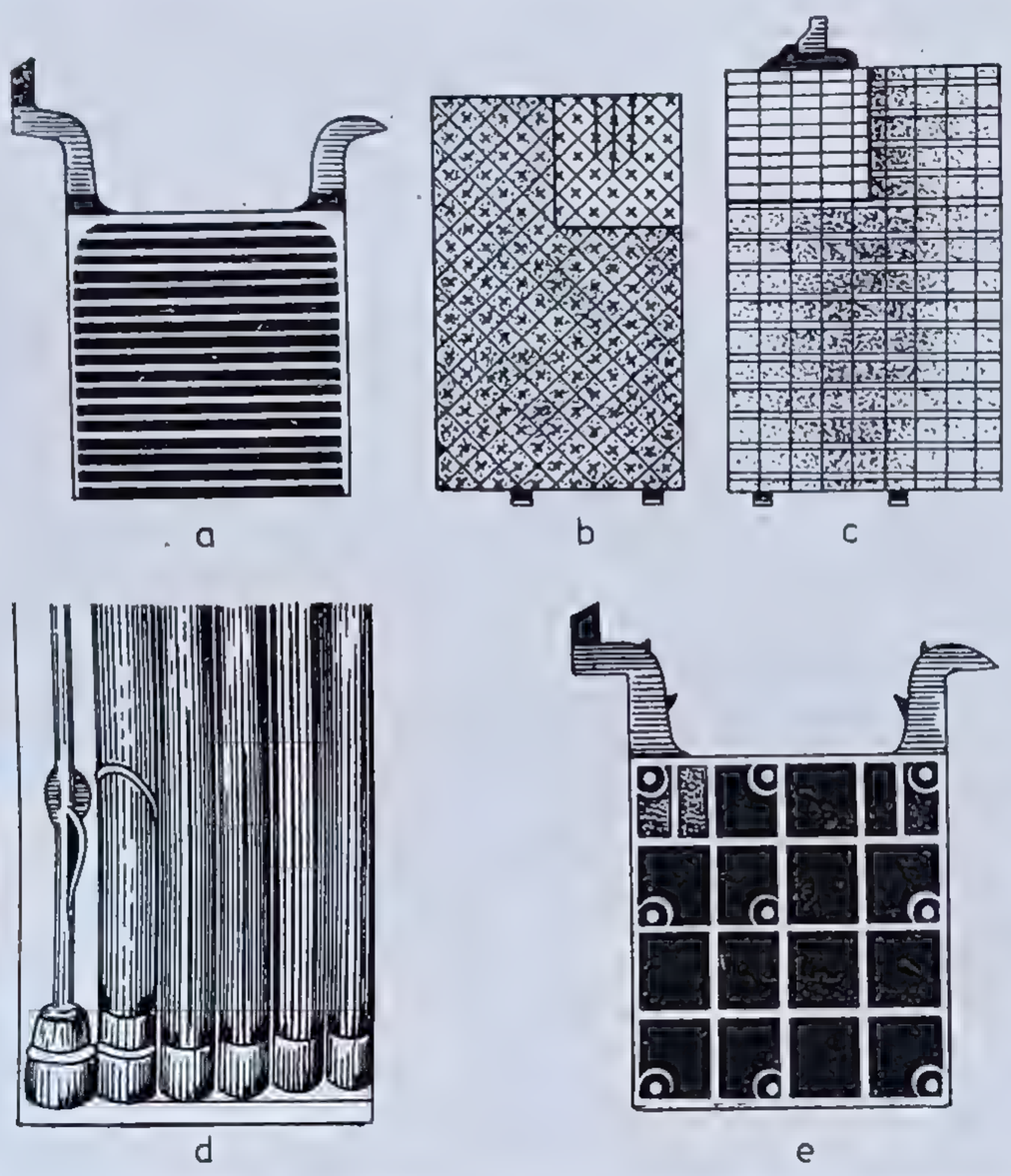


Fig. 3. Tipuri de electrozi utilizaţi în acumulatoarele cu plumb: a—anod cu suprafaţă mare; b—anod în formă de reţea; c—catod în formă de reţea; d—plăci pozitive blindate; e—placă negativă cu depozit în „dulăpioare"

Pentru a face utilizabile **a.** cu plumb în orice condiţii se cere evitat riscul vărsării electrolitului agresiv şi eliminarea unor operaţii periculoase legate de întreţinere. Eforturile întreprinse în această direcţie s-au soldat cu elaborarea unor tipuri de **a.** capsulate şi cu electrolit imobilizat într-o matrice poroasă de masă plastică sau alt material.

Acumulatoare alcaline. La începutul acestui secol, Edison şi Jungner au realizat acumulatoarele alcaline Ni—Fe şi respectiv Ni—Cd, care au cunoscut o epocă de înflorire spre 1910 graţie electromobilului care ajunsese la modă. Interesul pentru ele a înregistrat un reviriment în ultimele decenii şi astăzi ele se fabrică în variante mult îmbunătăţite.

Sistemul Ni—Fe simbolizat prin lanţul electrochimic (+) NiOOH/KOH/Fe(—) este mai robust decît **a.** acid cu plumb şi electrolitul alcalin minimizează problemele de coroziune. Rezistă la suprasarcină, descărcare brutală (chiar descărcare completă), la temperaturi ridicate şi are o viaţă mai lungă. Costul mai ridicat îi limitează aria de aplicare (electrotracţiune, solicitări severe) şi în general se evită utilizarea lui la temperaturi joase şi la vitezе mari de descărcare (starter în automobile). REMA este incomplet elucidată, acceptîndu-se reacţia globală

$$Fe + 2NiO(OH) + 2H_2O \underset{\text{î}}{\overset{\text{d}}{\rightleftharpoons}} Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

Tensiunea la borne (1,25 V) ar pleda pentru prezenţa a două specii de oxid de nichel în trepte de oxidare superioare (+3 şi +4); electrolitul apos de KOH este adiţionat de LiOH şi are densitatea 1,21 g/cm³. Masa activă a plăcilor negative (oxid de fier ce conţine mici cantităţi de oxid de mercur) se găseşte în buzunăraşe din oţel nichelat, în care există orificii fine, care să faciliteze circulaţia electrolitului şi a curentului. Plăcile pozitive (oţel nichelat) conţin oxid de nichel. Supraîncărcarea ce survine în timpul funcţionării impune ventilarea compartimentului bateriei, pentru eliminarea căldurii şi a gazelor (oxigen şi hidrogen) şi evitarea exploziei.

Sistemul Ni—Cd, (+)NiOOH/KOH/Cd(—). Înlocuirea fierului cu cadmiu permite descărcarea avansată şi exploatarea la temperaturi coborîte. REMA este asemănătoare cu cea de la acumulatorul Ni—Fe.

$$Cd + 2NiO(OH) + 2H_2O \underset{\text{î}}{\overset{\text{d}}{\rightleftharpoons}} Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

şi electrolitul, soluţie apoasă de KOH. Electrozii pozitivi se construiesc în trei variante: tubulari, buzunar şi sinterizaţi, avînd performanţele dependente de tehnologia adoptată (grosimea plăcilor, adaosurile la masa activă etc.). Varianta cu electrozi sinterizaţi necesită pulbere fină de nichel (electrozii pozitivi), obţinută de exemplu prin descompunerea carbonilului de nichel şi se pretează la ermetizare, ceea ce permite adaptarea lor la echipamente portabile şi eliminarea operaţiilor de întreţinere (mai puţin încărcarea). Miniaturizarea **a.** Ni—Cd (formă cilindrică, buton, v. fig. 4) îi face utilizabili la consumatorii de mică putere (aparate de radio portative, razoare electrice, proteze auditive, aparatură medicală electronică etc.).

La **a.** neizolat (neermetizat) există pericolul exploziei, semnalat şi la sistemul Ni—Fe, din cauza amestecului de O_2 şi H_2, astfel că trebuie luate măsurile de precauţie necesare. Pericolul degajării de gaze există nu numai la supraîncărcare, ci şi la o descărcare exagerată. Din cauza unor fluctuaţii de calitate întîmplătoare, survenite în timpul fabricării, nu

Fig. 4. Componenţii unui acumulator capsulat Ni-Cd, miniaturizat.

toate elementele bateriei de **a.** posedă acelaşi grad de încărcare şi prin descărcarea prematură a unei pile poate avea loc inversarea polilor ei şi, în urma electrolizei, să se formeze gaz detonant. Dezavantajul se poate evita prin incorporarea în electrozi a unei cantităţi de masă antipolară; de exemplu la electrodul pozitiv se adaugă $Cd(OH)_2$ (masă antipolară) în astfel de cantităţi încît chiar şi în condiţii de totală oxi-

dare a cadmiului de la electrodul negativ, în cel pozitiv să se mai găsească încă $Cd(OH)_2$ neredus. Prin aceasta, degajarea hidrogenului este evitată. Degajarea eventuală a oxigenului nu mai afectează cadmiul de la electrodul negativ ci pe cel din masa antipolară conținută în electrodul de nichel. Dacă descărcarea se face în proporție de 25%, viața a. se prelungește la cîteva mii de cicluri, în schimb descărcări de 75% scurtează viața a. la numai cîteva sute de cicluri.

Sistemul Ni—Zn, realizat încă în secolul trecut (1867), se bucură de o deosebită atenție de prin deceniile al 6-lea și 7-lea al secolului nostru, grație calităților sale de sursă potențială în electrotracțiune (35—65 Wh/kg), REMA este

$$2NiO(OH) + Zn + 2H_2O \underset{\text{î}}{\overset{\text{d}}{\rightleftharpoons}} 2Ni(OH)_2 + Zn(OH)_2,$$

tensiunea la borne ~1,7 V și o viață de ordinul 10^3 cicluri. Aplicarea largă se lovește de dificultăți generate de autodescărcarea nu neglijabilă, pasivarea zincului, formarea depunerilor dendritice la încărcarea a. și modificările dimensionale ale electrozilor în timpul funcționării. Problemele menționate nu au primit încă soluții satisfăcătoare.

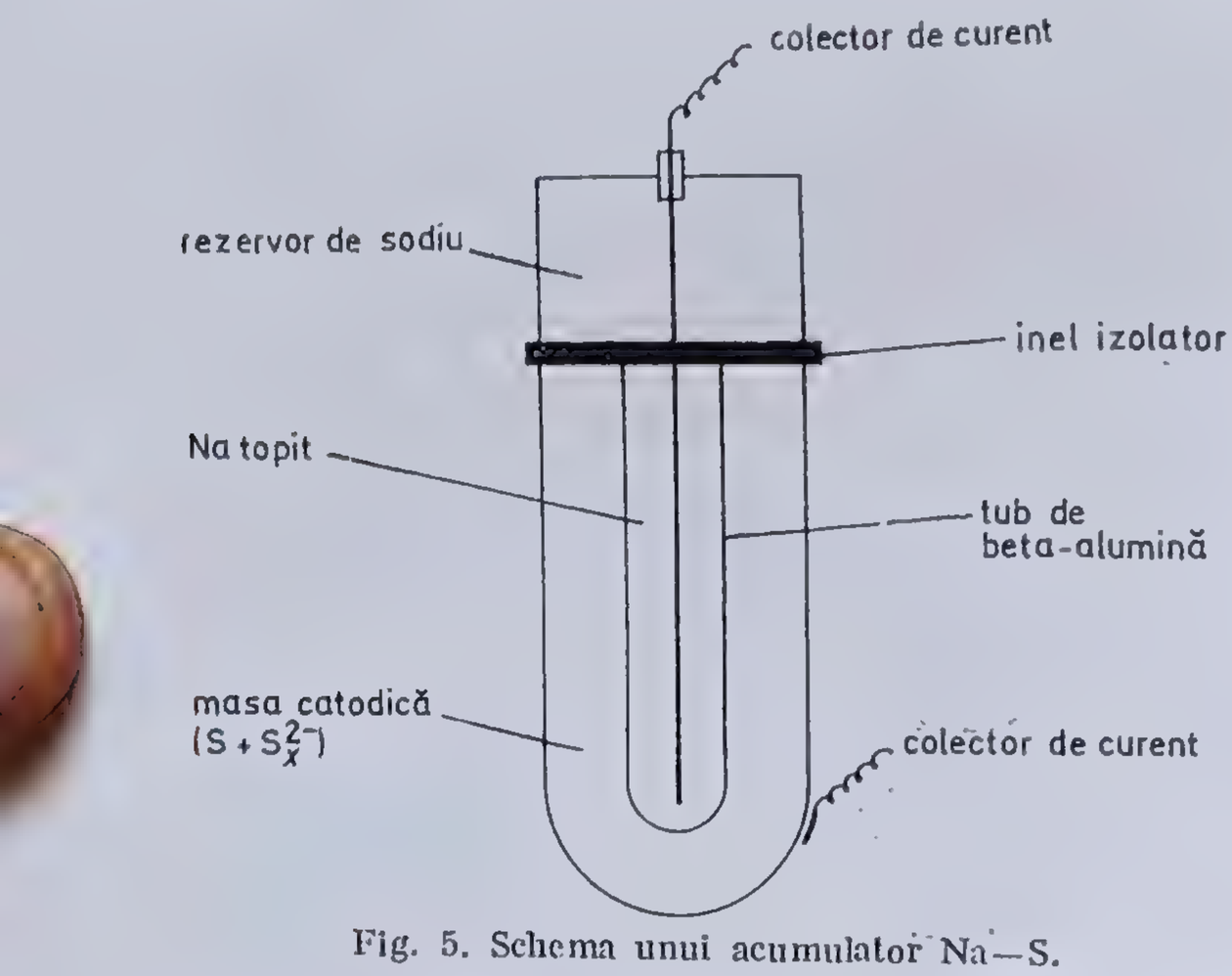


Fig. 5. Schema unui acumulator Na—S.

Sistemele Ag—Zn(Cd) cu destinație specială sînt scumpe, capabile de puteri foarte mari, dar au viață scurtă (v. tab. 1).

Acumulatoare neconvenționale. Sistemul Na—S. Realizat în 1966, utilizează sodiul și sulful ca materiale electroactive și beta-alumină (material ceramic dotat cu proprietăți ionic conductoare) ca electrolit. REMA este: $2Na + xS \underset{\text{î}}{\overset{\text{d}}{\rightleftharpoons}} Na_2S_x$ caracterizîndu-se printr-o entalpie liberă standard mare (= −89,2 kcal/mol). Pila are densități masice de energie de 100—200 Wh/kg, puteri masice specifice ce depășesc 200 W/kg, funcționează la temperaturi ridicate (~ 350°C) și a fost experimentată la tracțiunea automobilă, dar poate servi și la stocarea statică a energiei electrice. Forma celulelor elementare este cilindrică (fig. 5), avînd înălțimea, în general, cuprinsă între 10 și 20 cm, diametrul de 2—2,5 cm și grosimea electrolitului solid (avînd forma de eprubetă) de 0,5—1 mm; nu este exclusă nici o variantă constructivă paralelipipedică, în care electrolitul solid este plat. Electrolitul ceramic de beta-alumină poate fi înlocuit cu un mănunchi de tuburi capilare de sticlă specială avînd un mare conținut de Na_2O, un diametru de 50 microni și grosimea pereților de ~ 8 microni. Mănunchiul de tuburi capilare se găsește imers în sulf topit, iar capilarele conțin sodiu topit. Deși sticla este mai puțin conductoare decît beta-alumina, suprafața pentru conducție oferită de tuburile capilare este mult mai mare. Subțirimea tuburilor constituie, și ea, un avantaj pentru fiabilitatea funcționării a.: spargerea unei capilare permite contactul direct (altfel nedorit) dintre Na și S, soldat cu formarea unei polisulfuri solide și obstruarea spărturii. La pila construită cu beta-alumină, spărturile apărute în aceasta din urmă sînt urmate de reacția explozivă dintre Na și S (pila conține elemente de control și siguranță care elimină acest risc). Viața bateriilor de a. Na—S este exprimată prin ordinul miilor de reciclări, cu densități de curent cuprinse între 0,25 și 0,5 A/cm², de electrod, limitarea datorîndu-se degradării electrolitului ceramic, din cauza acumulării ireversibile a Na în el. Alte surse de inconveniente le constituie electrodul de sulf, în care prezența mai multor specii de polisulfuri, nemiscibilitatea sulfului topit cu polisulfurile și lipsa de conductanță a sulfului limitează transferul de masă și, în consecință, curentul generat de a. Deoarece sulful este un izolator, conductanța sa electrică se îmbunătățește prin adaos de pulbere de grafit sau de pîslă grafitată; cea de-a doua soluție este preferată celei dintîi, deoarece pulberea de grafit mai generează și o reducere a fluidității lichidului din spațiul catodic. Oțelul inox manifestă o bună rezistență anticorozivă la acțiunea sulfului și de aceea se utilizează pentru confecționarea cilindrului exterior (container) cît și a colectorului de curent anodic. Mai nou, se recomandă introducerea sulfului în tubul de beta-alumină și sodiul topit în container, deoarece sodiul topit este mai puțin agresiv decît sulful.

Alte sisteme. Cuplul zinc-aer, cunoscut și într-o variantă de pilă galvanică primară, se bucură de un interes deosebit pentru avantaje economice și performanțe electrice. Folosirea lui se recomandă pentru echipamente și consumatoare portabile (radioreceptoare, magnetofoane, aparate de filmat), dar densitatea masică de energie, cuprinsă între 100 și 300 Wh/kg și bune randamente de conversie a energiei, l-ar face apt și pentru electrotracțiune. Electrodul negativ este din zinc de înaltă puritate (99,9%), adiționat de 0,5—2% Hg, pentru a minimiza autodescărcarea; electrozii poroși de zinc pot avea un conținut de 8—15% Hg. Electrodul pozitiv (catodul) este un electrod gaz difuziv de oxigen/aer (v. *Electrodul gaz difuziv*), confecționat din pulbere de nichel sau cărbune și un catalizor adecvat. Ca electrolit se utilizează o soluție apoasă de KOH sau NaOH, a cărei concentrație variază între 20—25% (NaOH, la temperatura ordinară) sau 30—40% (KOH, la temperaturi joase de pînă la −30°C). În variantele uscate, electrolitul este gelificat cu amidon sau carboximetilceluloză. Tensiuni la borne de 0,9—1,2 V și capacități de zeci pînă la mii de Ah. Regenerarea se poate realiza atît mecanic cît și electrochimic, deși în această din urmă alternativă, bazată pe reversibilitatea REMA $(Zn + \frac{1}{2}O \rightleftharpoons ZnO)$, apar o serie de probleme legate de depunerea dendritică a Zn (la încărcarea a.), utilizarea celui de-al 3-lea electrod, deoarece electrodul de oxigen bifuncțional nu funcționează satisfăcător, pasivarea anodului de zinc etc. Se construiește și într-o variantă capsulată (132 Wh/kg, anduranța exprimată prin 200 reciclări, anod de 3,2 Ah) prevăzută cu ventil de siguranță.

Printre sistemele neconvenționale studiate în ultima vreme trebuie menționate și cele bazate pe compușii de intercalare rezultați ca produși ai reacției de descărcare. Un astfel de sistem folosește, de exemplu, TiS_2 ca material catodic și Li ca anod, produsul de reacție TiS_2Li fiind un compus de intercalare; REMA este $TiS_2 + Li \rightleftharpoons TiS_2Li$. Structura TiS_2 este lamelară, iar Li pătrunde interstițial în TiS_2, în timpul descărcării, modificînd distanța dintre planuri cu numai 10% (de la 5,7 la 6,2 Å). Valoarea acestor sisteme constă în variația neînsemnată a gabaritelor electrozilor în timpul funcționării a., ceea ce nu produce probleme de degradare mecanică. Difuzivitatea mare a Li permite descărcarea a. cu densități de curent mari, oferind bune densități de putere (> 100 W/kg), iar tensiunea la borne e cuprinsă între 1,7

și 2,3 V (10 mA/cm²), situînd acest acumulator printre sursele electrochimice de putere destinate electrotracțiunii.

Bibl.: von Sturm, F., *Electrochemische Stromerzeugung*, Verlag Chemie, Wienheim Bergstr., 1969; Oniciu, L., coordonator, *Conversia electrochimică a energiei*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1977; Oniciu, L. și Constantinescu, E., *Electrochimie și coroziune*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.

ACVAȚIE, reacție de hidroliză acidă a unei combinații complexe, prin care un ligand anionic din sfera de coordinare este substituit cu o moleculă de apă, conform ecuației generale:

$$[MA_5X]^{n+} + H_2O \rightleftharpoons [MA_5(H_2O)]^{(n+1)+} + X^-$$

De obicei, reacțiile de a. au loc cu monoacidopentaamminele sau cu diacidotetraamminele, iar produsul de reacție este un acvocomplex. Deoarece concentrația reactantului și solventului nu se schimbă în timpul reacției, astfel de reacții sînt de ordinul I și au loc pe baza unui mecanism S_N1. Odată cu creșterea chelatizării, viteza hidrolizei acide scade treptat, în schimb ea crește cu creșterea dimensiunilor liganzilor aminici. În cazul diclorocomplecșilor, hidroliza se produce în două trepte, ultima avînd loc cu viteze de 100 de ori mai mici decît prima:

$$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+ + H_2O \rightleftharpoons [Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]^{2+} + Cl^-$$

$$[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+} + Cl^-$$

Scăderea vitezei de hidroliză cu creșterea sarcinii pozitive a ionului complex se datorește unor efecte electrostatice. Posedînd energii de activare cu cca 2 kcal mai joase, complecșii de crom (III) reacționează în general mai rapid decît cei de cobalt (III), pe cînd cei de rodiu (III) și iridiu (III) reacționează mult mai lent. Hidroliza complecșilor de cobalt (III) cu ciclam (1, 4, 8, 11-tetraazaciclotetradecan) de tipul [Co(ciclam)AX], unde A și X = Cl, Br, CN, SCN, H_2O, NH_3, NO_2 etc. în mediu acid ($pH \leqslant 2$) se acvatizează parțial conform relației:

trans-[Co(ciclam)ACl] + $H_2O \rightleftharpoons$ *trans*-[Co(ciclam)A(H_2O)] + $+Cl^-$. Efectul labilizant al liganzilor A, în urma ieșirii ionului de Cl^- din sfera de coordinare, crește în ordinea:

$$OH^- > NO_2^- > Cl^- \sim CN^- > NH_3 > NCS^-$$

Fenomenul se datorește faptului că influența electronică a fiecăruia dintre acești liganzi asupra procesului de acvație este independentă de natura ligandului anionic. Comportarea este o dovadă că, în toate cazurile, reacțiile au loc pe baza unui mecanism disociativ. Totodată, viteza de a. a complecșilor ciclam este mai lentă decît a celor corespunzători cu amoniac sau etilendiamină. În general, la dinitrocomplecșii cobaltici cu ciclamul, viteza de acvație depinde în mare măsură de concentrația acidului mineral folosit, care o mărește doar la anumite concentrații. Studiul comparativ al dinitrocomplecșilor de cobalt (III) în mediu acid, de tipul [Co(amină)$_4$(NO_2)$_2$]NO_3, unde amina = NH_3, en, pn, dip, o-fen, a stabilit că viteza de a. descrește de cca 100 de ori în seria:

$$NH_3 > en > pn > dip > o\text{-}fen$$

În cazul complecșilor de cobalt (III) de tipul $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$, vitezele de a. scad în ordinea $I^- > Br^- > Cl^-$.

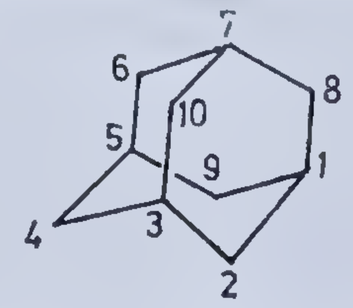
Bibl.: Candlin, J. P., Taylor, K. A., Thompson, D. T., *Reactions of Transition—Metal Complexes*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1968. Carlin, R. L., *Transition metal chemistry*, V.I, Marcel Dekker, Inc., New York, 1965.

ACVOCOMPLECȘI, săruri care conțin în sfera de coordinare una sau mai multe molecule de apă, fixate în jurul atomului central. Cele mai importante clase sînt: hexaacvosărurile și tetraacvosărurile.

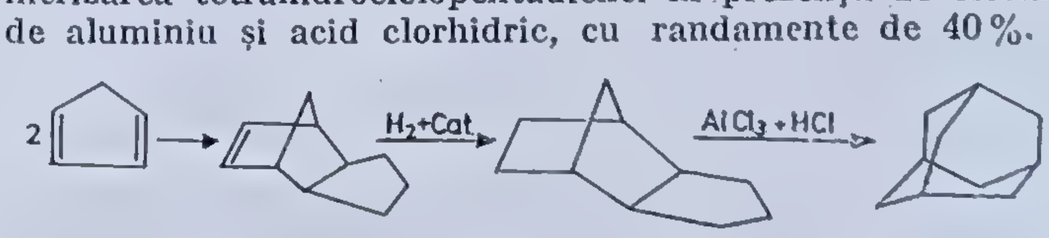
— *Hexaacvosărurile de tip* $[M^{n+}(H_2O)_6]X_n$; M^{n+} = $= Fe^{2+}$, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+} ...; X = = F, Cl, Br, I, NO_3.... De exemplu: $[Co(H_2O)_6]Cl_3$; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$ etc. Compușii de Cr(III) de culoare violet sînt substanțe cristaline, solubile în apă, cele de Co(III), roșii, solubile în apă, iar cele de Ni(II) sînt prisme albastre-verzi. Au proprietatea de a forma izomeri de hidratare. De exemplu: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ violet; $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ albastru-verzui; $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ verde.

— *Tetraacvosărurile de tip* $[M^{n+}(H_2O)_4]X_n$; M^{n+} = Ni, Pt, Cu...; X = Cl^-, CN^-... De exemplu: $[Ni(H_2O)_4]Cl_2$ verzi; $[Cu(H_2O)_4]Cl_2$ albaștri etc. Ele formează și complecși micști în care o parte din liganzi sînt înlocuiți cu alți liganzi. V. *Ammine complexe, Compuși coordinativi.*

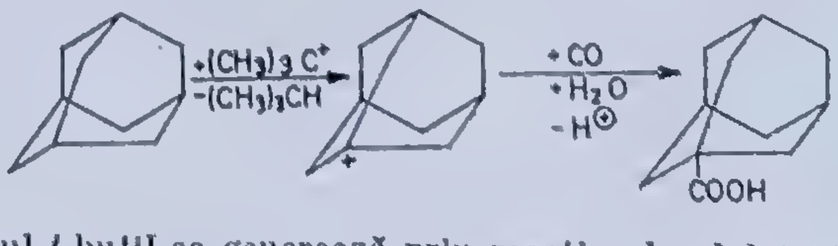
ADAMANTAN (triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decan), $C_{10}H_{16}$,



masa mol. 136, substanță cristalină cu rețea cubică cu fețe centrate, p.t. 269°, cu miros de camfor, sublimează chiar la temperatura camerei la presiune normală. A. este o hidrocarbură cu structură ciclică rigidă, dar practic lipsită de tensiune, constituită din inele ciclohexanice în conformație scaun. A. a fost izolat în 1933 de Landa din petrol în care se găsește în proporție de 0,0004%, alături de alți mono- și dialchiladamantani. Numele său provine din denumirea grecească a diamantului datorită faptului că în rețeaua acestuia se găsesc „celule" adamantanice. A. a fost sintetizat prima dată de Prelog în 1941, printr-o secvență de reacții de ciclizare, cu un randament global de 0,16%. În 1956, Schleyer a pus la punct o altă metodă de sinteză prin izomerizarea tetrahidrociclopentadienei în prezență de clorură de aluminiu și acid clorhidric, cu randamente de 40%.



A. participă de preferință în reacții care decurg prin mecanism ionic, catalizate de acizi Lewis, deoarece formează foarte ușor carbocationi stabili în pozițiile cap-de-punte. Reacțiile de substituție se fac în trepte doar în cele 4 poziții cap-de-punte. A. se bromurează în trepte, în prezența catalizatorului de bromură de aluminiu, pînă la tetrabromoderivat. Participă în reacția Ritter cu formare de *N*-acetil-1-adamantan sau în reacția Koch în care rezultă acidul adamantan-1-carboxilic.



Cationul *t*-butil se generează prin reacția alcoolului *t*-butilic cu acid sulfuric concentrat, iar oxidul de carbon din acid formic cu H_2SO_4.

În 1964 s-a descoperit efectul antiparkinsonian și profilactic al 1-adamantanolului și derivaților săi. Prezența structurii adamantanice în diverse medicamente antivirale determină o creștere marcată a activității și o acțiune specifică pentru anumiți virusi ai gripei.

V. și *Diamant, Reacția Koch, Reacția Ritter.*

ADAPTIV, CONTROL ~, modalitate de realizare a reglării şi controlului parametrilor unei instalaţii de către blocuri de control şi reglare conectate la un calculator electronic numeric. În prealabil pe calculator a fost implementat un program de calcul al mărimilor de execuţie în funcţie de variabilele procesului reglat (debit, concentraţie, temperatură). Un control **a.** împiedică acordarea blocurilor de reglare să evolueze spre condiţiile cele mai drastice de operare şi care scad caracteristicile acestor blocuri în condiţii nominale de lucru.

ADATOM, atom adsorbit pe suprafaţa unui electrod. Dacă electrodul este polarizat catodic şi atomul este metalic, el urmează să fie încorporat în reţeaua cristalină a metalului; provine de la adion şi este intermediar în fenomenul de electrocristalizare (v. şi *Electrocristalizare*). Dacă specia este gazoasă, prin difuzie superficială se formează molecule, care se degajă sub formă de bule.

ADEND v. **LIGAND.**

ADEZIV, substanţă capabilă să realizeze lipirea a două materiale. Procesul de lipire poartă denumirea de adeziune, iar materialele între care se realizează aceasta substraturi. Adeziunea se realizează ca urmare a acţiunii forţelor intermoleculare sau a interacţiunilor chimice dintre **a.** şi substrat. Un rol important îl joacă adeziunea în cazul legăturilor ce se stabilesc între materialele de protecţie sau lacurile decorative şi substrat. Marea majoritate a **a.** utilizaţi în practică sînt compoziţii polimerice sau formează polimeri ca urmare a transformărilor chimice ce au loc după aplicarea **a.** pe substrat. Există mai multe teorii referitoare la natura şi tăria legăturilor ce se formează în procesul de adeziune. *Teoria mecanică* consideră că adeziunea se realizează ca urmare a pătrunderii **a.** în porii şi crăpăturile de pe suprafaţa substratului şi a întăririi ulterioare a acestuia. Dacă porii au formă neregulată şi se lărgesc de la suprafaţă spre interior şi dacă în final **a.** este suficient de dur se realizează o legătură foarte bună între acesta şi substrat. Cu toate că, în multe situaţii, adeziunea mecanică joacă un rol important, ea nu poate explica toate cazurile de adeziune, ca de exemplu lipirea suprafeţelor netede care nu prezintă nici pori, nici crăpături. *Teoria moleculară* susţine că adeziunea se datoreşte forţelor Van der Waals, interacţiunilor ion-dipol sau formării legăturilor de hidrogen. Această teorie porneşte de la următoarele fapte: 1) unul şi acelaşi **a.** poate să lipească diferite materiale; 2) interacţiunea chimică între **a.** şi substrat este puţin probabilă datorită naturii inerte a acestora; 3) legături puternice se realizează între **a.** şi substraturi apropiate din punctul de vedere al polarităţii. McLaren studiind procesul de adeziune în cazul polimerilor a arătat că acesta poate fi împărţit în două stadii: 1) migrarea moleculelor mari din soluţia sau topitura de **a.** la suprafaţa substratului ca urmare a mişcării browniene; 2) absorbţia. În primul stadiu, grupările polare sau cele capabile să formeze legături de hidrogen din **a.** se apropie de grupările corespunzătoare din substrat, iar în cel de-al doilea, la atingerea unor distanţe între moleculele de **a.** şi substrat mai mici de 5 Å (0,5 nm) încep să acţioneze forţele Van der Waals. *Teoria electrică.* Se bazează pe electrizarea suprafeţelor, care apare ca urmare a contactului intim dintre doi dielectrici sau a unui dielectric cu un metal, adeziunea fiind rezultatul forţelor de atracţie între două sarcini de semn contrar. Principiul de bază al acestei teorii constă în identificarea sistemului adeziv-substrat cu un condensator, în care stratul dublu electric apare la contactul celor două suprafeţe diferite care ar reprezenta plăcile condensatorului. Prin desprinderea **a.** de substrat, proces ce este asemănător cu distanţarea plăcilor condensatorului, apar diferenţe de potenţial electric care creşte o dată cu mărimea sarcinilor dintre suprafeţele desprinse pînă la o limită determinată, cînd are loc descărcarea. Teoria electrică nu poate fi utilizată însă în cazul adeziunii unui polimer de altul deoarece: 1) nu poate explica corespunzător formarea legăturilor adezive între polimeri de aceeaşi natură, deoarece stratul dublu electric poate apare numai la suprafaţa de contact dintre doi polimeri diferiţi, ca urmare legătura adezivă ar trebui să scadă pe măsură ce se apropie natura polimerilor puşi în contact (acest lucru însă nu se întîmplă în practică); 2) polimerii nepolari, priviţi numai din punct de vedere al teoriei electrice, nu pot da legături puternice, deoarece nu sînt capabili să fie donori de electroni şi ca urmare nu pot forma straturi dublu electrice (rezultatele practice combat însă acest raţionament); 3) cauciucurile şarjate cu negru de fum, datorită conductibilităţii electrice ridicate ar trebui să facă imposibilă adeziunea dintre ele (în realitate însă adeziunea acestor cauciucuri nu numai între ele dar şi cu metalele este suficient de ridicată). *Teoria adeziunii difuzive.* În conformitate cu această teorie, adeziunea a doi polimeri este determinată de forţele intermoleculare, iar difuzia lanţurilor macromoleculare sau a segmenţilor lor permite întrepătrunderea maximă a catenelor polimere contribuind la mărirea contactului molecular. Trebuie menţionat că posibilitatea de a difuza o au numai moleculele de **a.** Numai în cazul în care **a.** se introduce sub formă de soluţie şi substratul se poate gonfla sau dizolva în solventul respectiv poate avea loc o difuzie vizibilă a moleculelor în **a.** În urma acestui proces de difuzie se realizează practic dizolvarea unui polimer în altul. Din această cauză solubilitatea reciprocă a substratului şi a **a.**, care este determinată în principal de raportul polarităţilor lor, joacă un rol important în procesul de adeziune. O adeziune bună se poate realiza şi între polimeri care se deosebesc mult în privinţa polarităţii, care sînt deci incompatibili, ca rezultat al aşa-numitei difuzii locale sau solubilizării locale. Dizolvarea locală a polimerului nepolar în cel polar este determinată de neomogenitatea microstructurii polimerului polar. Uneori însă adeziunea polimerilor nu poate fi explicată din punct de vedere al teoriei difuziei, apelîndu-se la procedurile teoriei moleculare sau electrice. Aceasta se întîmplă în cazul adeziunii polimerilor total incompatibili sau a elastomerilor de substraturi formate din polimeri reticulaţi, cu densitate mare de reţea. Teoria difuziei explică corespunzător influenţa factorilor tehnologici asupra procesului de adeziune: influenţa temperaturii şi a timpului de contact dintre **a.** şi substrat, creşterea adeziunii odată cu scăderea masei moleculare, a polarităţii şi cristalinităţii polimerului, utilizarea unui solvent comun pentru adeziv şi substrat, introducerea în adeziv a plastifianţilor etc. După cum se observă, influenţa acestor factori asupra tăriei legăturii adezive se corelează cu influenţa pe care o exercită asupra posibilităţilor de difuziune a macromoleculelor. *Adeziunea determinată de interacţiunea chimică.* În multe cazuri, adeziunea poate fi explicată nu ca urmare a interacţiunilor fizice ci a interacţiunilor chimice dintre polimeri. Trebuie să subliniem însă că legăturile chimice pot apărea numai între polimeri ce conţin grupări funcţionale reactive sau între acestea şi sticlă, metale etc., în principal dacă suprafaţa acestora este acoperită de un strat de oxid sau de produşi de eroziune. Fiecare dintre teoriile prezentate se bazează pe influenţa unui anumit factor asupra procesului de adeziune, pînă acum nefiind posibilă elaborarea unei teorii unitare. Acest lucru este determinat de faptul că adeziunea este rezultatul unor procese foarte diferite, ce depind nu numai de natura adezivului şi substratului ci şi de condiţiile de obţinere a legăturii adezive, multe cazuri neputînd fi explicate decît prin acţiunea simultană a doi sau a mai multor factori. Aplicarea **a.** se realizează în general sub formă lichidă, iar transformarea acestuia în stare solidă se poate realiza prin: răcirea topiturii de **a.** termoplastic, prin evaporarea apei sau solventului din soluţia, suspensia sau emulsia de **a.** în situ, prin încălzirea plastisolilor sau prin utilizarea **a.** încapsulaţi. Aceştia sînt sisteme bicomponente, în care întăritorul este încapsulat într-o membrană subţire, care se distruge la temperatură sau sub presiune determinînd întărirea. Ca **a.** poate fi utilizată o gamă foarte variată de polimeri. Alegerea unuia sau a altuia dintre aceştia este determinată de natura substratului şi de utilizările finale ale

ADAPTIV, CONTROL ~, modalitate de realizare a reglării şi controlului parametrilor unei instalaţii de către blocuri de control şi reglare conectate la un calculator electronic numeric. În prealabil pe calculator a fost implementat un program de calcul al mărimilor de execuţie în funcţie de variabilele procesului reglat (debit, concentraţie, temperatură). Un control a. împiedică acordarea blocurilor de reglare să evolueze spre condiţiile cele mai drastice de operare şi care scad caracteristicile acestor blocuri în condiţii nominale de lucru.

ADATOM, atom adsorbit pe suprafaţa unui electrod. Dacă electrodul este polarizat catodic şi atomul este metalic, el urmează să fie încorporat în reţeaua cristalină a metalului; provine de la adion şi este intermediar în fenomenul de electrocristalizare (v. şi *Electrocristalizare*). Dacă specia este gazoasă, prin difuzie superficială se formează molecule, care se degajă sub formă de bule.

ADEND v. LIGAND.

ADEZIV, substanţă capabilă să realizeze lipirea a două materiale. Procesul de lipire poartă denumirea de adeziune, iar materialele între care se realizează aceasta substraturi. Adeziunea se realizează ca urmare a acţiunii forţelor intermoleculare sau a interacţiunilor chimice dintre **a.** şi substrat. Un rol important îl joacă adeziunea în cazul legăturilor ce se stabilesc între materialele de protecţie sau lacurile decorative şi substrat. Marea majoritate a **a.** utilizaţi în practică sînt compoziţii polimerice sau formează polimeri ca urmare a transformărilor chimice ce au loc după aplicarea **a.** pe substrat. Există mai multe teorii referitoare la natura şi tăria legăturilor ce se formează în procesul de adeziune. *Teoria mecanică* consideră că adeziunea se realizează ca urmare a pătrunderii **a.** în porii şi crăpăturile de pe suprafaţa substratului şi a întăririi ulterioare a acestuia. Dacă porii au formă neregulată şi se lărgesc de la suprafaţă spre interior şi dacă în final **a.** este suficient de dur se realizează o legătură foarte bună între acesta şi substrat. Cu toate că, în multe situaţii, adeziunea mecanică joacă un rol important, ea nu poate explica toate cazurile de adeziune, ca de exemplu lipirea suprafeţelor netede care nu prezintă nici pori, nici crăpături. *Teoria moleculară* susţine că adeziunea se datoreşte forţelor Van der Waals, interacţiunilor ion-dipol sau formării legăturilor de hidrogen. Această teorie porneşte de la următoarele fapte: 1) unul şi acelaşi **a.** poate să lipească diferite materiale; 2) interacţiunea chimică între **a.** şi substrat este puţin probabilă datorită naturii inerte a acestora; 3) legături puternice se realizează între **a.** şi substraturi apropiate din punctul de vedere al polarităţii. McLaren studiind procesul de adeziune în cazul polimerilor a arătat că acesta poate fi împărţit în două stadii: 1) migrarea moleculelor mari din soluţia sau topitura de **a.** la suprafaţa substratului ca urmare a mişcării browniene; 2) absorbţia. În primul stadiu, grupările polare sau cele capabile să formeze legături de hidrogen din **a.** se apropie de grupările corespunzătoare din substrat, iar în cel de-al doilea, la atingerea unor distanţe între moleculele de **a.** şi substrat mai mici de 5 Å (0,5 nm) încep să acţioneze forţele Van der Waals. *Teoria electrică.* Se bazează pe electrizarea suprafeţelor, care apare ca urmare a contactului intim dintre doi dielectrici sau a unui dielectric cu un metal, adeziunea fiind rezultatul forţelor de atracţie între două sarcini de semn contrar. Principiul de bază al acestei teorii constă în identificarea sistemului adeziv-substrat cu un condensator, în care stratul dublu electric apare la contactul celor două suprafeţe diferite care ar reprezenta plăcile condensatorului. Prin desprinderea **a.** de substrat, proces ce este asemănător cu distanţarea plăcilor condensatorului, apar diferenţe de potenţial electric care cresc o dată cu mărimea sarcinilor dintre suprafeţele desprinse pînă la o limită determinată, cînd are loc descărcarea. Teoria electrică nu poate fi utilizată însă în cazul adeziunii unui polimer de altul deoarece: 1) nu poate explica corespunzător formarea legăturilor adezive între polimeri de aceeaşi natură, deoarece stratul dublu electric poate apare numai la suprafaţa de contact dintre doi polimeri diferiţi, ca urmare legătura adezivă ar trebui să scadă pe măsură ce se apropie natura polimerilor puşi în contact (acest lucru însă nu se întîmplă în practică); 2) polimerii nepolari, priviţi numai din punct de vedere al teoriei electrice, nu pot da legături puternice, deoarece nu sînt capabili să fie donori de electroni şi ca urmare nu pot forma straturi dublu electrice (rezultatele practice combat însă acest raţionament); 3) cauciucurile şarjate cu negru de fum, datorită conductibilităţii electrice ridicate ar trebui să facă imposibilă adeziunea dintre ele (în realitate însă adeziunea acestor cauciucuri nu numai între ele dar şi cu metalele este suficient de ridicată). *Teoria adeziunii difuzive.* În conformitate cu această teorie, adeziunea a doi polimeri este determinată de forţele intermoleculare, iar difuzia lanţurilor macromoleculare sau a segmenţilor lor permite întrepătrunderea maximă a catenelor polimere contribuind la mărirea contactului molecular. Trebuie menţionat că posibilitatea de a difuza o au numai moleculele de **a.** Numai în cazul în care **a.** se introduce sub formă de soluţie şi substratul se poate gonfla sau dizolva în solventul respectiv poate avea loc o difuzie vizibilă a moleculelor în **a.** În urma acestui proces de difuzie se realizează practic dizolvarea unui polimer în altul. Din această cauză solubilitatea reciprocă a substratului şi a **a.**, care este determinată în principal de raportul polarităţilor lor, joacă un rol important în procesul de adeziune. O adeziune bună se poate realiza şi între polimeri care se deosebesc mult în privinţa polarităţii, care sînt deci incompatibili, ca rezultat al aşa-numitei difuzii locale sau solubilizării locale. Dizolvarea locală a polimerului nepolar în cel polar este determinată de neomogenitatea microstructurii polimerului polar. Uneori însă adeziunea polimerilor nu poate fi explicată din punct de vedere al teoriei difuziei, apelîndu-se la procedurile teoriei moleculare sau electrice. Aceasta se întîmplă în cazul adeziunii polimerilor total incompatibili sau a elastomerilor de substraturi formate din polimeri reticulaţi, cu densitate mare de reţea. Teoria difuziei explică corespunzător influenţa factorilor tehnologici asupra procesului de adeziune: influenţa temperaturii şi a timpului de contact dintre **a.** şi substrat, creşterea adeziunii odată cu scăderea masei moleculare, a polarităţii şi cristalinităţii polimerului, utilizarea unui solvent comun pentru adeziv şi substrat, introducerea în adeziv a plastifianţilor etc. După cum se observă, influenţa acestor factori asupra tăriei legăturii adezive se corelează cu influenţa pe care o exercită asupra posibilităţilor de difuziune a macromoleculelor. *Adeziunea determinată de interacţiunea chimică.* În multe cazuri, adeziunea poate fi explicată nu ca urmare a interacţiunilor fizice ci a interacţiunilor chimice dintre polimeri. Trebuie să subliniem însă că legăturile chimice pot apărea numai între polimeri ce conţin grupări funcţionale reactive sau între acestea şi sticlă, metale etc., în principal dacă suprafaţa acestora este acoperită de un strat de oxid sau de produşi de eroziune. Fiecare dintre teoriile prezentate se bazează pe influenţa unui anumit factor asupra procesului de adeziune, pînă acum nefiind posibilă elaborarea unei teorii unitare. Acest lucru este determinat de faptul că adeziunea este rezultatul unor procese foarte diferite, ce depind nu numai de natura adezivului şi substratului ci şi de condiţiile de obţinere a legăturii adezive, multe cazuri neputînd fi explicate decît prin acţiunea simultană a doi sau a mai multor factori. Aplicarea **a.** se realizează în general sub formă lichidă, iar transformarea acestuia în stare solidă se poate realiza prin: răcirea topiturii de **a.** termoplastic, prin evaporarea apei sau solventului din soluţia, suspensia sau emulsia de **a.** în situ, prin încălzirea plastisolilor sau prin utilizarea **a.** încapsulaţi. Aceştia sînt sisteme bicomponente, în care întăritorul este încapsulat într-o membrană subţire, care se distruge la temperatură sau sub presiune determinînd întărirea. Ca **a.** poate fi utilizată o gamă foarte variată de polimeri. Alegerea unuia sau a altuia dintre aceştia este determinată de natura substratului şi de utilizările finale ale

produsului. Un rol determinant în alegerea a. îl constituie porozitatea, impermeabilitatea, polaritatea și rigiditatea substratului. În același timp, prețul de cost al a. constituie un factor hotărîtor în alegerea unuia sau a altuia dintre a. În calitate de a. se utilizează produși naturali (cleiul animal, cazeina, amidonul și dextrina, nitroceluloza, cauciucul natural), elastomeri sintetici (cauciucul butadien-stirenic, elastomerii termoplastici, neoprenul, cauciucul nitrilic), rășinile sintetice termoreactive (rășini fenolice, aminice, epoxidice, izocianații și poliuretanii, poliamidele, cianacrilații, a. anaerobi, polimidele și polibenzimidazolii) și materiale termoplastice (poliacetatul de vinil și copolimerii acetatului de vinil, alcool polivinilic, polivinilbutiralul etc.). Un rol important revine adeziunii dintre polimeri și materialele de ranforsare (sticlă, ceramică, metale) în materialele plastice armate. Pentru a se realiza adeziunea corespunzătoare între acestea se utilizează agenți de legare — substanțe capabile să interacționeze chimic atît cu polimerul cît și cu materialul de umplutură. În calitate de agent de legare se utilizează silanii: $(R'O)_3Si(CH_2CH_2CH_2)_xR$ în care R este o grupare funcțională reactivă: vinil, metacrilat, epoxi, amino, mercapto; R'O este o grupare alcoxi hidrolizabilă, iar $x = 0$ sau 1. Cei mai utilizați sînt vinil-trietoxi-silanul, vinil-triclor-silanul, γ-metacriloxi-propil-metoxi-silanul, β-(3,4-epoxiciclohexil)-etil-trimetoxisilanul, γ-amino-propil-trietoxi-silanul etc. Se pot utiliza și rășinile epoxidice și fenolice cu aplicații în special la poliamide.

Bibl.: *Handbook of Adhesives*, Irving Skeist, Editor, Reinhold Publishing Corp., New York, 1962; Kardașov, D. A., *Sinteticeskie klei*, Ed. Himia, Moskva, 1976; Berlin, A.A., Basin, B. E., *Osnovi adghezii polimerov*, Moscova, 1969.

ADEZIUNE v. **ADEZIV.**

ADIABAT v. **TRANSFORMARE DE STARE, REGIM TERMIC.**

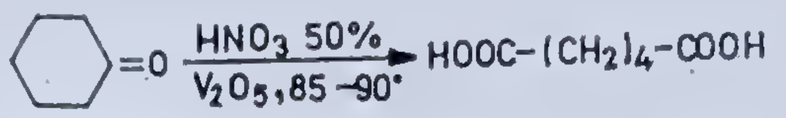
ADIMENSIONALIZARE, raportare a unor mărimi fizice la mărimi de referință, de aceeași natură. De exemplu, raportarea temperaturii din sistem la temperatura inițială a acestuia, a cotei într-un reactor cu strat fix la înălțimea totală a stratului. **A.** are drept scop desprinderea problemei de un anume sistem de unități de măsură sau de valorile absolute ale mărimilor din procesul investigat. **A.** simplifică ecuațiile matematice ale proceselor fizice și evidențiază analogii cu ecuațiile altor procese, sugerînd și căi de rezolvare. **A.** permite compararea rezultatelor calculelor cu sisteme similare și îngăduie aprecierea corectă a abaterilor, sensului și amplitudinii variației mărimilor din sistem.

ADION, ion, parțial descărcat și parțial desolvatat, fixat adsorbtiv (electrosorbtiv) în planul Helmholtz interior al electrodului, bucurîndu-se de mobilitate superficială, intermediar în procesele de transfer de sarcină.

ADIPIC, ACID~ (acid hexandioic, acid 1,4-butandicarboxilic), $HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$, masa mol. 146, cristale monoclinice incolore, greu solubile în apă la rece (1,5%), dar solubile la cald (se recristalizează din apă sau acid acetic glacial), greu solubile în eter, ușor solubile în alcool, p.t. 153°, p.f.$_{10}$ 205°, p.f.$_{100}$ 265°, p.f.$_{760}$ 338°, $K_1 = 3{,}76 \cdot 10^{-5}$ (pK_a 4,43), $K_2 = 2{,}1 \cdot 10^{-6}$. Numele de acid adipic derivă din termenul latin *adeps, adipis* = grăsime. Acidul nu se găsește ca atare în produsele naturale dar se formează în urma procesului de rîncezire a grăsimilor. A fost sintetizat prima dată de Thorpe în 1909 din 1,4-dibromobutan, prin conversie în dinitril adipic, urmată de saponificarea acestuia prin fierbere cu hidroxid de sodiu 25%:

$$Br(CH_2)_4Br + 2KCN \xrightarrow[-2KBr]{} NC(CH_2)_4CN \xrightarrow{H_2O} \longrightarrow HOOC-(CH_2)_4-COOH$$

Metoda industrială de sinteză a acidului adipic se bazează în general pe oxidarea catalitică a ciclohexanonei sau ciclohexanolului. Cel mai utilizat agent de oxidare este acidul azotic, deși se menționează și oxidul de azot sau oxigenul. Oxidarea cu acid azotic se face catalitic cu metale (vanadiu, mercur, mangan, molibden) sau săruri (sulfat de mercur sau vanadat de amoniu, săruri de cupru ori mangan). În funcție de condițiile de reacție, temperatura variază în limite largi între 35—275°:



În țara noastră, ciclohexanolul (obținut fie prin hidrogenarea catalitică a fenolului, fie prin oxidarea cu aer a ciclohexanului) este introdus în acid azotic 63% la 60° în prezență de acetat de vanadiu. După cantitatea relativă de ciclohexanol și deci după concentrația finală a acidului adipic în amestecul de reacție, există două variante: (*i*) la o concentrație finală de 14%, acidul adipic este total dizolvat; el se izolează prin concentrare sub vid într-un cristalizor cilindric orizontal și apoi se centrifughează pentru a se trimite la purificare și uscare, rezultînd un randament de 95% dar cu consum mare de energie; (*ii*) la o concentrație finală de 28% (trebuie lucrat la 80°, dar chiar la temperatura aceasta mai ridicată există încă pericolul cristalizării și înfundării conductelor), acidul adipic cristalizează la răcire; randamentul este doar de 80%.

Alte variante oxidative utilizate la nivel de laborator folosesc ca agenți oxidanți permanganatul de potasiu pentru ciclohexanonă și ciclohexanol sau dicromat de potasiu și acid sulfuric la oxidarea ciclohexenei. Conversia ciclohexenei la acid adipic se poate face și prin tratarea cu ozon la $-50 \ldots -70°$ și hidroliza oxidativă cu acid formic și peroxid de hidrogen.

Dimerizarea reductivă electrochimică a acrilonitrilului duce la adiponitril. Acesta se prelucrează pe două căi: hidroliza duce la acid adipic, iar hidrogenarea catalitică la 1,6-hexandiamină; policondensarea acestor compuși dă nylon—6,6:

$$2\,H_2C=CH-CN \xrightarrow[\text{catod}]{+2e^- +2H^+} 2\,\dot{C}H_2-CH_2-CN \rightarrow$$

$$\rightarrow NC-(CH_2)_4-CN$$

$$NC-(CH_2)_4-CN \begin{cases} \xrightarrow{H_2O} HOOC-(CH_2)_4-COOH \\ \xrightarrow[H_2]{} H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \end{cases} \rightarrow$$

$$\rightarrow [NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]_n$$

Acidul adipic se mai poate prepara: prin reacția 1,2-dibromoetanului cu ester malonic sodat, urmată de saponificare și decarboxilare

$$BrCH_2CH_2Br + 2NaCH(COOEt)_2 \xrightarrow[-2NaBr]{}$$

$$\longrightarrow (EtOOC)_2CH-CH_2-CH_2-CH(COOEt)_2 \xrightarrow[-EtOH,\,-CO_2]{+H_2O}$$

$$\longrightarrow HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$$

prin reacția acidului β-iodopropionic cu argint metalic la 130—140° sau cupru metalic la 160°; prin hidroliza și descompunerea γ-cianopropilmalonatului de etil; prin electroliza succinatului de potasiu (reacție Kolbe); prin hidrogenarea acidului muconic cu amalgam de sodiu la acid γ, δ-dihidromuconic, izomerizarea acestuia prin tratarea la fierbere cu

hidroxid de sodiu concentrat în acidul α, β-nesaturat care reacționează din nou cu amalgam de sodiu la acid adipic :

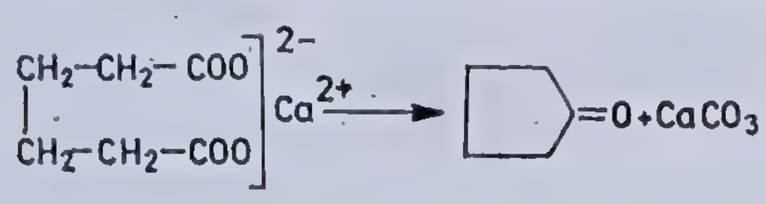
$$HOOC-CH=CH-CH=CH-COOH \xrightarrow{[H]}$$

$$\rightarrow HOOC-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH \xrightarrow{NaOH}$$

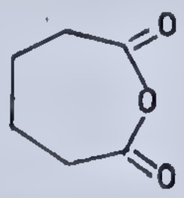
$$\longrightarrow HOOC-CH_2-CH_2-CH=CH-COOH \xrightarrow{[H]}$$

$$\rightarrow HOOC-(CH_2)_4-COOH$$

Acidul adipic prezintă toate proprietățile chimice caracteristice ale acizilor dicarboxilici. La distilarea uscată a adipatului de calciu sau bariu se formează ciclopentanona :



Reacția are loc și fără a prepara separat adipatul, prin simpla distilare a acidului adipic cu o cantitate mică (5 %) de hidroxid sau carbonat de bariu. Conversia la ciclopentanonă este atît de ușoară încît se poate realiza prin simpla încălzire a acidului adipic cu anhidridă acetică, formîndu-se probabil intermediar anhidridă adipică polimeră. Într-adevăr prin tratarea cu anhidridă acetică la reflux se formează o anhidridă polimeră microcristalină care se topește pe intervalul 70—85°. Hill (1930) a reușit să izoleze o anhidridă adipică ciclică cu un ciclu de șapte atomi și p.t. 20—22°, încălzind



lent sub vid la 98—100°/0,1 torr anhidrida macromoleculară. În prezența urmelor de apă se reface anhidrida polimeră.

Principala utilizare a acidului adipic este la fabricarea fibrelor poliamidice prin reacții de policondensare. Dintre acestea cea mai importantă este reacția de policondensare cu hexametilendiamina (preparată din adiponitril) din care rezultă nylon-6,6. Acidul adipic este un înlocuitor al acidului tartric în prafurile de copt. Unii esteri ai acidului adipic sînt plastifianți utilizați mai ales la esterii celulozici (acetat sau acetobutirat de celuloză). Cei mai utilizați esteri adipici ca plastifianți sînt adipații de dietil, dimetoxietil și dietoxietil.

V. și *Acizi carboxilici, Poliamide.*

ADITIVARE, adăugare de mici cantități de compuși chimici în diferite substanțe de uz industrial, cu scopul atenuării sau accentuării unor proprietăți ale acestora. Aditivii îmbunătățesc calitățile mecanice ale cauciucului, hîrtiei, cresc calitățile lubrifiante ale uleiurilor, reduc viscozitatea fluidelor transportate în industrie etc. Aplicațiile aditivării lichidelor în scopul reducerii energiei cheltuite cu transportul lor sînt cunoscute atît în ingineria chimică (transportul apei, produselor petroliere, suspensiilor) cît și în alte domenii (irigații, stingerea incendiilor, termoficare urbană, navigație, medicină). Fenomenul a fost descoperit de B. A. Toms (1946). Ca aditivi se folosesc îndeosebi polimeri (polietilenoxid, poliacrilamidă, polimetacrilat de metil, polimeri naturali) care prezintă următoarele calități :
— solubilitate în lichidul aditivat ;
— macromolecule cu mase moleculare de ordinul 10^6 ;
— catene liniare sau elicoidale, flexibile.

Concentrațiile care induc modificări sesizabile în comportare hidrodinamică a lichidului aditivat sînt de ordinul 0,1 ppm (greutate). În figura 1 se dă variația coeficientului de frecare hidrodinamic, λ, în funcție de Re, pentru apa pură și aditivată cu diferite concentrații de polietilenoxid. În loc de polimeri se pot folosi soluții de coloizi (concentrația necesară de aditivi pentru obținerea de efecte sesizabile este de ordinul sutelor de ppm ; spre deosebire de soluțiile de polimeri care se degradează mecanic, aceste soluții prezintă o mare rezistență mecanică dar și sensibilitate chimică), suspensii de materiale fibroase (fibre de viscoză, asbest). Este posibil ca mecanismul reducerii eforturilor tangențiale în lichide, în prezența aditivilor, să se datoreze capacității acestora de a acționa acolo unde aceste eforturi sînt mari (strat limită, vîrtejuri), anizotropiei intrinseci a acestor aditivi. Efectul de a. este limitat în timp de alterarea caracteristicilor aditivilor (degradare mecanică, termică, chimică). De asemenea, el nu este observabil, în general, decît pe segmentele rectilinii de conductă. Pierderile de presiune în armături, ventile, utilaje rămîn practic neinfluențate de prezența aditivilor. În schimb, a. modifică sensibil indicațiile aparatelor de măsură (tuburi Pitot, Venturi,

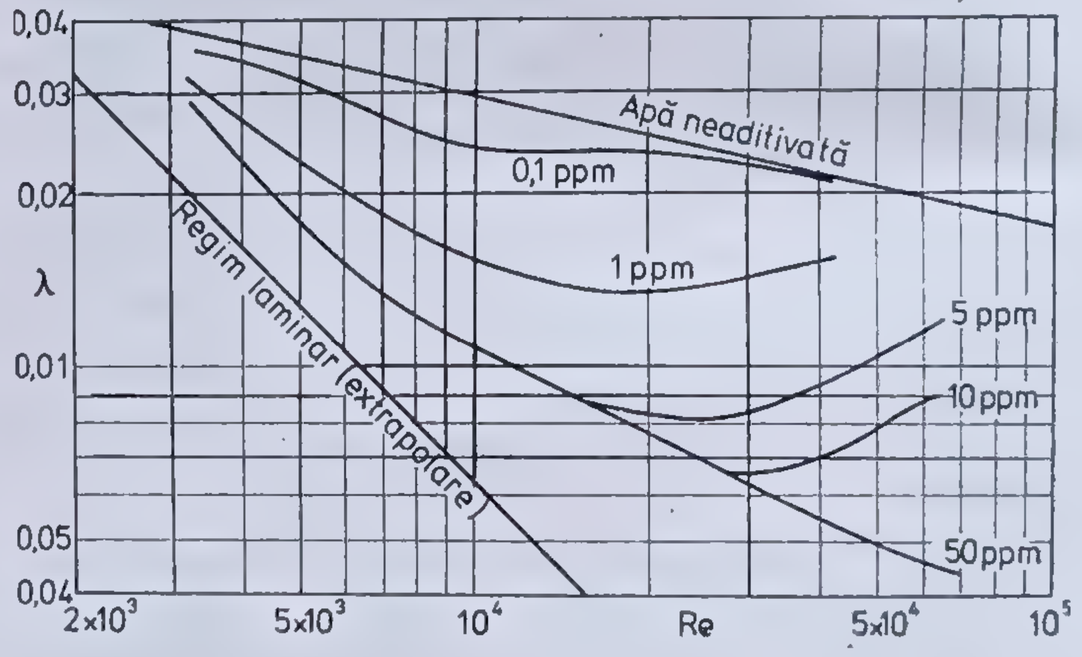


Fig. 1. Valorile coeficientului de frecare hidrodinamic în funcție de criteriul lui Reynolds pentru apă neaditivată și aditivată cu diferite concentrații de polietilenoxid. Măsurători efectuate într-o conductă de 0,62 m.

anemometre) care nu mai dau astfel informații exacte. Influențarea hidrodinamicii sugerează posibile urmări ale a. în operațiile unitare în care curgerii îi revine un rol important. Transferul turbulent de masă și căldură este redus de a., astfel explicîndu-se scăderea drastică a coeficienților de transfer. În schimb la fierbere nucleată se constată o creștere considerabilă a fluxului termic (de peste 2 ori), lucru explicat de viscozitatea redusă a lichidului în fierbere, de procesul de apariție, dezvoltare și desprindere mai ușoară a bulelor de pe perete.

Bibl. : Lecа, A., Lecа, M. și Ionescu, D., *Revista de chimie* 32 (10), 1981, p. 982 ; Toms, B. A., Proc. Ist. Int. Congress on Rheology, vol. II, North Holland, 1949, p. 135.

ADITIVI PENTRU PRODUSE PETROLIERE, substanțe chimice care adăugate produselor petroliere în proporții relativ mici le îmbunătățesc unele proprietăți sau le conferă caracteristici noi. Folosirea aditivilor a permis nu numai realizarea produselor cerute de tehnica modernă, dar și obținerea unor cantități mai mari, ca de exemplu în cazul carburanților și uleiurilor pentru motoare etc., la un preț de cost mai redus. De asemenea, durata de utilizare a unui ulei aditivat s-a mărit mult, ceea ce reprezintă o economie considerabilă (exploatarea mașinii sau utilajului cu întreruperi mai puțin frecvente etc.). Este de remarcat că nu se

pot delimita bine fenomenele promovate sau inhibate de aditivi, nici preciza întotdeauna modul lor de acțiune. În principiu, aditivii pot avea în uleiuri acțiune fizică (depresanți ai punctului de curgere la temperaturi joase sau amelioratori ai indicelui de viscozitate), acțiune chimică (antioxidanți) sau acțiune fizico-chimică (agenți care conferă uleiurilor rezistență la presiuni înalte). Efectul unui aditiv depinde de concentrația sa, de prezența altor aditivi, de natura produsului și de gradul său de rafinare, de condițiile de utilizare a produsului final. De exemplu, prin combinarea a doi sau a trei aditivi într-un ulei se caută să se obțină efectul sinergetic cel mai pronunțat. Este însă de subliniat că pentru realizarea unui lubrifiant de calitate superioară este necesar să se aleagă un ulei de bază bine rafinat. Eficacitatea aditivilor se evaluează prin metode de laborator obișnuite și speciale, completate cu încercări de performanță în aparate și mașini care reproduc în bună măsură utilajele reale, pe standuri de motoare și, în final, prin verificări pe scară mare în condiții de exploatare a produselor formulate. Pentru evaluarea rapidă a aditivilor în laborator există un număr considerabil de mare de metode și de aparaturi. Astfel de metode, corelate cu rezultate practice în condiții bine determinate (cu materii prime asemănătoare, aditivi de aceeași natură etc.) și aplicate cu circumspecție, permit adesea să se economisească încercări mai costisitoare. Aditivii care sînt luați în considerație posedă în general mai multe funcțiuni specifice, una din ele fiind de obicei preponderentă. Numărul aditivilor utilizați în prezent sau propuși este foarte mare, în raport cu caracteristicile pe care trebuie să le prezinte diferitele produse.

Aditivii pentru carburanții de motoare sînt substanțe sau amestecuri de substanțe care adăugate în proporție mică în carburanții de motoare îmbunătățesc proprietățile acestora sau le conferă proprietăți noi. Necesitatea utilizării aditivilor pentru carburanții de motoare s-a manifestat la puțin timp după apariția motoarelor cu ardere internă și s-a amplificat odată cu perfecționarea și diversificarea acestora concomitent cu dezvoltarea transporturilor. Principalele tipuri de aditivi pentru carburanți de motoare sînt antidetonanții, antioxidanții, dezactivatorii de metale, inhibitorii de coroziune, detergenții și dispersanții, aditivii antigheață, antistatici, amelioratori ai cifrei octanice, antifum, aditivii amelioratori de filtrabilitate și depresanți, biocizii și pigmenții. Carburanții de motoare care implică în compoziția lor unul sau mai mulți aditivi din tipurile menționate sînt benzinele pentru automobile, benzinele pentru aviație, combustibilii pentru turboreactoare de aviație, combustibilii Diesel.

Aditivi pentru benzină de automobile. Aditivi antidetonanți. Sînt compuși chimici ce se adaugă în cantități mici (<1%) în benzinele pentru motoare în scopul măririi rezistenței acestora la detonație. Sînt cei mai importanți aditivi ai benzinelor pentru motoare. Realizarea unor motoare cu explozie, tot mai eficiente și mai puternice, a necesitat mărirea constantă a condiției de cifră octanică a benzinei. Cifra octanică cerută de un motor este în funcție de raportul de compresie, avansul la aprindere, raportul aer/carburant, temperatura amestecului, tipul depunerilor din camera de combustie și alți factori. Cifra octanică a unei benzine este o măsură a capacității acesteia de a rezista la detonația provocată de autoaprindere. Pentru ca o benzină să se comporte bine într-un motor dat, trebuie ca cifra octanică să fie cel puțin la nivelul cerut de motor. Rezistența la detonație a unei benzine diferă de la motor la motor, astfel că scala cifrei octanice este relativă și, indiferent de metoda aplicată, este determinată prin comparație cu amestecuri de *n*-heptan și 2,2,4-trimetilpentan, cifra octanică a *n*-heptanului fiind considerată zero, iar a 2,2,4-trimetilpentanului 100. Cifra octanică a unei benzine depinde de compoziția acesteia și poate fi îmbunătățită prin adaos de antidetonanți. Primul compus antidetonant, iodul, a fost descoperit de Kettering, Midgeley și Boyd, în anul 1916. Aceiași cercetători, în anul 1921, au descoperit efectul antidetonant al tetraetilplumbului (TEP), iar în 1923 a fost pusă pentru prima dată în vînzare benzină etilată. Tot în perioada de început, în Germania, s-a comercializat antidetonantul „Motyl", un fier-pentacarbonil. În 1958, compania „Ethyl" a comunicat descoperirea unui nou antidetonant metilciclopentadienil mangan — tricarbonilul cu denumirea comercială AK—33X. În 1960, Standard Oil Company of California inițiază utilizarea la scară comercială a tetrametilplumbului (TMP) ca antidetonant, sub denumirea „Methyl". S-au descoperit și testat pînă în prezent numeroși compuși chimici cu proprietăți remarcabile ca antidetonanți pentru benzine. S-au selectat o serie de antidetonanți în funcție de caracteristicile benzinelor după cum acestea pot fi parafinoase, nafteno-parafinoase, aromatice sau cu un conținut mare de olefine. Tetraetilplumbul continuă să fie cel mai important antidetonant. În tabel se prezintă eficacitatea relativă a cîtorva substanțe chimice în raport cu cea a benzenului considerată 1.

Denumirea	Formula	Eficacitatea relativă
Benzen	C_6H_6	1,0
Alcool etilic	C_2H_5OH	2,0
Anilină	$C_6H_5NH_2$	13,5
Difenilamină	$(C_6H_5)_2NH$	16,0
Tetraetilstaniu	$Sn(C_2H_5)_4$	25,0
Nicheltetracarbonil	$Ni(CO)_4$	300,0
Fierpentacarbonil	$Fe(CO)_5$	500,0
Tetraetilplumb	$Pb(C_2H_5)_4$	600,0

Deși se utilizează de 60 de ani, mecanismul de acțiune al antidetonanților încă nu a fost complet clarificat. *Tetraetilplumbul*, $Pb(C_2H_5)_4$, masa mol. 323,45, este un lichid incolor, insolubil în apă, greu solubil în alcooli, solubil în benzen și alte hidrocarburi, are $d_4^{20} = 1{,}653$, $n_D^{20} = 1{,}5198$, p.t. — 136°, p.f. 199°C, p.f. $_{291\ mm}$ 152°C. Supraîncălzit se descompune cu explozie. Este foarte toxic. Se fabrică pe scară industrială, din aliaj de plumb și sodiu cu clorură de etil:

$$4\ C_2H_5Cl + Pb(Na) \rightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 4\ NaCl$$

Se știe că detonația apare atunci cînd în amestecul carburant au loc reacții de combustie foarte rapide, înaintea frontului flăcării, cu formarea de peroxizi într-o concentrație critică. Produsele reacțiilor în preflacără amorsează faza de detonație. Acțiunea tetraetilplumbului se bazează pe inhibarea lanțului reacțiilor de oxidare premergătoare combustiei în preflacără. Acesta, în camera de ardere a motorului, se descompune cu formare de oxid de plumb, despre care se crede că este agentul antidetonant propriu-zis. Tetraetilplumbul este eficace în benzinele parafinoase sau nafteno-parafinoase și are o influență mult diminuată în benzinele aromatice sau cu un mare conținut de olefine. Efectul tetraetilplumbului scade pe măsură ce cifra octanică a benzinei crește. Prezența în benzine a sulfului și a compușilor organici ai sulfului, ca: sulfuri, disulfuri etc., micșorează eficacitatea tetraetilplumbului. Prin utilizarea unor activatori de tip acizi carboxilici sau derivați ai acestora, ca de exemplu terț-butil-acetatul, se mărește efectul antidetonant al TEP, mai ales în benzinele de reformare, bogate în hidrocarburi aromatice și cu cifră octanică ridicată. În acest caz, creșterea suplimentară a cifrei octanice poate fi de 3—5 unități. TEP, prin combustie, dă naștere la oxid de plumb, iar în prezența sulfului se formează și sulfat de plumb, care se depun în camera de combustie, pe bujii, pe supape sub forma unui strat solid, cenușiu, de calamină. Datele experimentale arată că cca 90% din plumbul introdus este evacuat de către gazele de ardere, iar 10% din compușii lui se depun și intensifică procesul de uzare

a motorului. Din acest motiv, tetraetilplumbului i se adaugă substanțe antrenante, așa-numiții epuratori, care formează cu plumbul sau compușii lui substanțe volatile ce se pot îndepărta din motor cu gazele de ardere. Cei mai reprezentativi epuratori sînt compușii organici halogenați, ca: dicloretanul, dibrometanul etc. Cel mai eficient epurator este dibrometanul. Totuși, dicloretanul este preferat, fiind mult mai ieftin. Frecvent se utilizează amestecul lor. Conform STAS 176—65, benzina românească CO/R 98E conține 0,6 ml TEP/l în timp ce benzina americană Premium conține 0,8 ml TEP/l și există preocuparea permanentă pentru reducerea acestei concentrații, dată fiind toxicitatea ridicată a TEP și a produșilor lui de descompunere, evacuați în atmosferă prin gazele de eșapament. Practic, pentru etilarea benzinelor se folosește un „lichid etilic" avînd compoziția în % greutate :

TEP	61,48
1,2-dicloretan	18,81
1,2-dibrometan	17,86
Coloranți, inhibitori etc.	1,85

Utilizarea benzinelor aromatice puternic aditivate cu TEP pentru a satisface raporturi de compresie tot mai mari a condus la ancrasarea bujiilor, aprinderi necontrolate în camera de combustie datorate depunerilor de calamină, a cărei temperatură de incandescență este de 315—345°C. Prin adaos de esteri ai acidului fosforic se facilitează formarea ortofosfatului de plumb, $Pb_3(PO_4)_2$, care modifică compoziția calaminei și mărește temperatura de incandescență a acesteia pînă la 425—550°C, prevenind astfel aprinderile necontrolate. Compușii cu fosfor se utilizează încă din 1946, dar cei mai valoroși sînt tricrezilfosfatul lansat de Compania Shell în 1953, sub denumirea comercială TCP, crezil-difenil-fosfatul, metil-difenil-fosfatul, trimetil-fosfatul, cunoscut sub denumirea comercială Ethyl ICC 4, tris-clor-etil-fosfatul, cunoscut comercial ca Enjay Paradyne 101 și alții.

Tetrametilplumbul (TMP), $Pb(CH_3)_4$, este un lichid incolor, fierbe la 110°C, este solubil în hidrocarburi și în alți solvenți organici, are presiunea de vapori de cca 100 ori mai mare decît TEP, este mai stabil chimic decît acesta și mai puțin toxic. Utilizarea TMP ca antidetonant a căpătat amploare odată cu dezvoltarea producției de benzine de cracare și reformare, bogate în hidrocarburi olefinice sau aromatice pentru care TEP s-a dovedit mai puțin eficace. TMP, fiind mai scump cu cca 30% decît TEP, se utilizează în amestecuri fizice cu acesta. În S.U.A. s-au realizat și se utilizează și tetraalchili plumb cu structură mixtă, rezultați în urma unei reacții chimice de redistribuire a radicalilor etil și metil între moleculele de TMP și TEP și sînt cunoscuți sub denumirea Mixed Lead Alkyls, aparținînd Companiei Ethyl, sau Tetramix, aparținînd Companiei du Pont.

Metilciclopentadienilmangantricarbonilul, $CH_3C_5H_4—Mn(CO)_2$, este un lichid de culoarea ambrei, fluid, cu densitate de 1,39 și un conținut de mangan de 24,7%. Congelează la temperatura de 1,5°C și fierbe la 233°C, este insolubil în apă, dar este solubil în solvenți organici la temperatura camerei. A fost pus în comerț sub denumirea Ethyl AK—33X încă din 1959. AK—33X se comportă ca antidetonant în mod asemănător cu TEP. Este mai eficace în alcani și mai puțin eficace în aromatice. Luînd ca bază conținutul de metal, AK—33X este de două ori mai eficace decît TEP, dacă se consideră CO/R (cifra octanică cercetare). Este un produs scump. Se folosește doar ca adaos la TEP, obținîndu-se un efect promotor, adică, plusul de octani realizați prin adaosul unei cantități de AK—33X la o benzină etilată este mai mare decît octanii obținuți în cazul adaosului aceleiași cantități de AK—33X la aceeași benzină, dar neetilată. Conform prescripției firmei producătoare, utilizarea principală a produsului AK—33X este aceea de adaos la TEP. Datorită susceptibilității sale la parafine este avantajoasă utilizarea în amestecuri conținînd gazolină naturală, benzină de alchilare și benzină de izomerizare. Pînă în prezent întrebuințarea acestui antidetonant este restrînsă.

Aditivi antioxidanți. Sînt substanțe care adăugate în benzine în concentrații mici previn sau întîrzie oxidarea hidrocarburilor și formarea de gume sub acțiunea oxigenului. Deteriorarea benzinei sub acțiunea oxigenului depinde de compoziția benzinei, gradul de rafinare, condițiile de depozitare și transport. De exemplu, o benzină de distilare atmosferică este mult mai stabilă decît o benzină de cracare. În procesul de oxidare a benzinelor se formează gume insolubile, care, în timp, se depun și aderă pe suprafețe metalice, obturează conductele de alimentare cu carburanți, jigloarele carburatorului, distribuitorul și orificiile supapelor. Atunci cînd se depun pe supape și piston pot provoca defecțiuni mecanice. Mecanismul oxidării hidrocarburilor din benzine, prezentat simplificat ca o primă etapă în procesul de formare a gumelor, presupune o fază de inițiere care implică formarea radicalilor liberi, urmată de o serie de reacții în lanț :

$$RH + inițiator \rightarrow R\cdot \quad (1)$$

$$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot \quad (2)$$

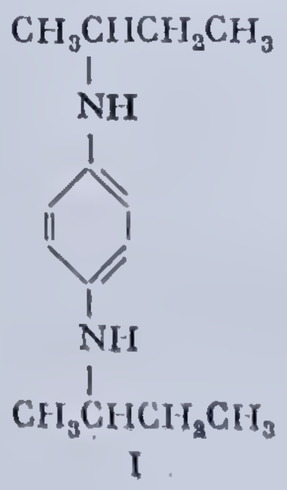
$$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot \quad (3)$$

determinantă în proces fiind reacția (3) de propagare. Urmează o serie de reacții ale radicalilor liberi, care pot conduce la formarea de gume, mecanismul acestui proces fiind deosebit de complicat. Rolul principal în propagarea reacțiilor în lanț, implicit în formarea gumelor, îl joacă radicalii peroxidici. Aditivii antioxidanți reacționează cu radicalii peroxidici formîndu-se compuși relativ stabili, întrerupînd, astfel, reacțiile în lanț :

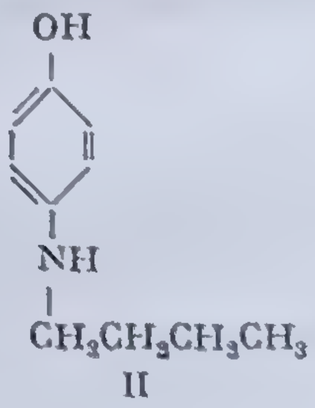
$$ROO\cdot + antioxidant \rightarrow produși\ inerți$$

$$R\cdot + antioxidant \rightarrow produși\ inerți$$

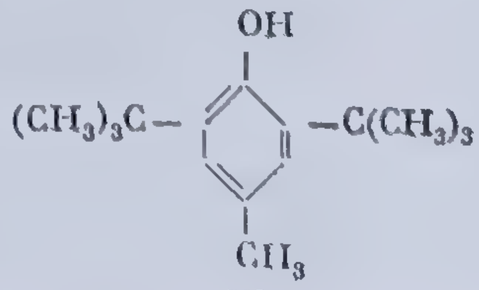
Stabilitatea la oxidare a unei benzine se evaluează prin perioada de inducție la oxidare, exprimată în minute și prin conținutul de gume formate în timpul depozitării un anumit interval de timp, exprimat în mg/100 ml, aceste două mărimi fiind și un mijloc de evaluare a eficacității antioxidanților. Ca antioxidanți pentru benzine au fost propuse sute de amine aromatice și fenoli substituiți. Substanțele de valoare practică și care au căpătat cea mai largă utilizare ca antioxidanți pentru benzine sînt : N,N′-di-*sec*-butil-p-fenilendiamină (I), N-*n*-butil-*p*-aminofenol (II) și 2,6-di-*terț*-butil-*p*-crezol (III) avînd formulele structurale :



I



II

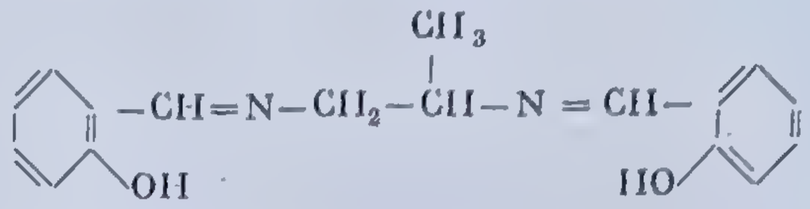


III

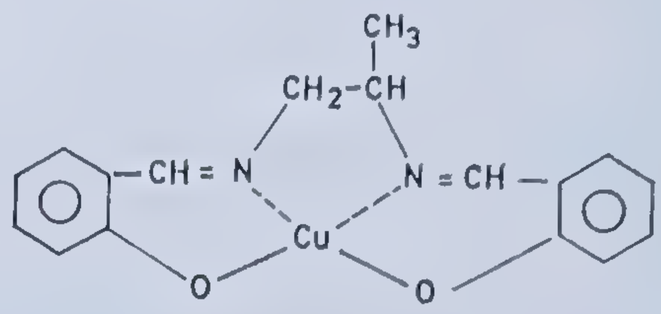
Concentrația la care acești antioxidanți se introduc în benzină variază în limitele 10—100 ppm pentru a produce o creștere a perioadei de inducție la oxidare pînă la o valoare minimă de 500 minute și menținerea nivelului de gume la maximum 3 mg/100 ml, cifre prevăzute de normele românești pentru benzinele de motoare. Alegerea celui mai potrivit antioxidant și a concentrației de aditivare se face în funcție de tipul de benzină și nivelul de performanță dorit. Cu toate că recent au apărut antioxidanți mai ieftini și mai puțin toxici, totuși, cei mai importanți rămîn antioxidanții menționați mai înainte, prezentați în tabel cu denumirea comercială și principalele firme producătoare :

Antioxidantul	Denumirea comercială	Firma producătoare
N,N′-Di-*sec*-butil-*p*-fenilendiamină	AO—22 Tenamene 2 UOP-5 Topanol M Kerobit BPD	Du Pont Tennessee Eastman Universal Oil Products ICI Ltd BASF
N-*n*-Butil-*p*-aminofenol	AO—5 Tenamene 11	Du Pont Tennessee Eastman
2,6-Di-*terț*-butil-*p*-crezol	AO—29 DPBC Lubrizol 817 UOP-19 Topanol O Vanlube PC Ethyl 701 Ionol	Du Pont Koppers Lubrizol Universal Oil Products ICI Ltd R. T. Vanderbilt Ethyl U.R.S.S.

Aditivi dezactivatori ai metalelor. Sînt substanțe chimice care la concentrații mici dezactivează metalele dizolvate în benzină, prin formarea unor chelați stabili cu acestea. Stabilitatea la oxidare a unei benzine fie că este, sau nu, aditivată cu antioxidanți este diminuată în mod apreciabil de prezența unor urme de metale, acestea fiind catalizatori în procesul de oxidare. Cuprul, cobaltul, vanadiul, manganul, fierul, nichelul, cromul și plumbul activează oxidarea în fază lichidă a hidrocarburilor. Dintre acestea cuprul este cel mai activ. În benzină se găsesc în mod curent urme de cupru, fie ca urmare a procesului de desulfurare a benzinei cu săruri de cupru, fie ca urmare a contactului benzinei cu unele piese ale instalațiilor construite din cupru sau aliaje ale cuprului. Cuprul dizolvat într-o concentrație de numai 0,1 ppm influențează apreciabil stabilitatea benzinei. Accelerează viteza de oxidare a hidrocarburilor prin activarea ramificării degenerative a lanțului, radicalii liberi astfel produși inițiază oxidarea în lanț și reacțiile de polimerizare cu formarea de gume. Ionii de cupru formați dezactivează antioxidanții care inițial se găsesc în benzină. Anularea efectului dăunător al cuprului prin mărirea de cîteva ori peste normal a dozei de antioxidant este extrem de costisitoare. Influența cuprului poate fi anulată prin adăugarea unei mici cantități de dezactivator de metale. Dezactivatorii sînt acele substanțe care cu metalele formează chelați stabili. Utilizarea dezactivatorilor de metale a fost inițiată de Compania Du Pont în anul 1930 prin introducerea ca dezactivator a N,N′-disalicilliden-1,2-diaminoctanului. În 1939, aceeași companie lansează N,N′-disalicilliden-1,2-diaminopropanul, dezactivator din aceeași clasă cu precedentul, dar superior prin mai buna solubilitate în hidrocarburi și ușurința în manipulare :



În prezent este singurul dezactivator de metale cu o largă utilizare cu toate că s-au descoperit și studiat numeroase substanțe cu proprietăți asemănătoare. Cu ionul cupric formează chelați stabili :



Sub formă de chelat, cuprul este inactiv și nu prezintă efect catalitic în procesul de oxidare. Doza necesară de dezactivator pentru aditivarea benzinei se poate calcula din conținutul și natura cuprului conținut de benzină și în general variază între 1—12 ppm. Se știe în prezent că mijlocul cel mai economic de stabilizare a unei benzine constă în aditivarea acesteia cu un dezactivator în combinație cu un antioxidant. N,N′-disalicilliden-1,2-diaminopropanul este produs de mai multe firme, fiind astfel cunoscut sub mai multe denumiri comerciale :

Denumirea	Furnizor
MDA (Metal Desactivator Additive) Ethyl MDA CuDA Tenamene 60 Keromet MD Cuvan 50 și 80	Du Pont Ethyl Universal Oil Products Tennessee Eastman BASF R. T. Vanderbilt

În multe cazuri, dezactivatorul și antioxidantul se furnizează împreună sub forma unui pachet de aditivi care mai poate conține și aditivi cu alte funcțiuni (detergenți, inhibitori de coroziune etc.).

Aditivi inhibitori de ruginire. În mod inevitabil, fie în timpul manipulării, fie în timpul depozitării, benzina vine în contact cu apa. Din cauza prezenței apei au loc coroziuni în conducte, în rezervoarele de depozitare și în diverse puncte ale sistemului de admisie a carburantului. Rugina poate fi preluată și transportată de benzină, se acumulează în rezervoarele autovehiculelor, înfundă filtrele și, în general, împiedică buna funcționare a motorului. Combaterea ruginii se realizează prin aditivarea benzinelor cu inhibitori de ruginire. Aceștia sînt în special substanțe tensioactive. Acțiunea de protecție se realizează prin adsorbția inhibitorului cu gruparea polară pe suprafața metalică și formarea unui film mononomolecular hidrofob. În cazul în care doza de inhibitor este optimă filmul hidrofob este compact și nu permite penetrarea apei. În cazul unor suprafețe metalice deja parțial corodate continuitatea filmului de inhibitor este întreruptă și protecția antirugină mult diminuată. Un inhibitor de ruginire eficace este atît de puternic adsorbit pe o suprafață metalică încît împrospătarea lui nu mai este necesară decît accidental. Inhibitori de coroziune eficace pot fi acizii carboxilici, alcoolii,

aminele, sulfonații, săruri ale aminelor cu acidul fosforic, imidazolinele și derivații acestora etc. Majoritatea produselor utilizate în prezent la scară comercială ca inhibitori de ruginire sînt brevetate. Cîțiva dintre primii inhibitori de ruginire comerciali, tipul de substanță activă și producătorul sînt cuprinși în tabel.

Substanța activă	Denumirea comercială	Producătorul
1	2	3
25% octilfosfați 55% octilamine + octilalcooli 20% diluent hidrocarbonat	RP—2	Du Pont
50% alchilfosfați în care alchilul este C_7—C_{14} ramificat 25% octilamine 25% diluent	DMA—4	Du Pont
Amino-amidă grasă	Unicor M	Universal Oil Products
Substanță tensioactivă cu azot	Nalco 160 T	National Aluminate Corporation
Amestec de amide oleice substituite	Ethyl MPA	Ethyl Corporation
Etilen diamino dinonil naftalen sulfonat	Nasul LP	R.T. Vanderbilt
Acid linoleic dimerizat	Santolene C	Monsanto

Aditivi detergenți de carburator. În carburatoarele autovehiculelor moderne există tendința formării depunerilor în zona critică a orificiilor de mers în gol și progresiune. Depunerile formate obturează curgerea aerului peste clapeta de accelerație aflată în poziția de mers în gol, ceea ce face ca amestecul aer-carburant să se îmbogățească. Consecința este o creștere a consumului de benzină, precum și a emisiilor poluante de evacuare. S-a demonstrat prin teste de laborator, de către Ethyl Corporation, că depozitele din suprafața critică a carburatorului sînt într-adevăr o cauză a îmbogățirii amestecului cu circa două unități ale raportului aer-carburant la sarcină mică și viteză mică, concomitent cu o creștere a consumului de combustibil cu pînă la 13% și a emisiilor poluante pînă la 25%. Depunerile din carburator pot proveni din diverse surse, aportul acestora fiind după cum urmează : 40—60% reciclul din carter, 4—40% gazele de eșapare ale altor vehicule în zone cu trafic intens, 5—25% fumul și praful din aer. Standard Oil of California a fost prima firmă care a folosit un detergent de carburator încă din 1951. Benzina aditivată a fost numită „benzină cu acțiune detergentă", iar aditivul detergent a fost o oleilamidă. În 1958, Compania Ethyl a introdus un aditiv detergent denumit MPA (multipurpose additive). Termenul de aditiv multifuncțional este folosit pentru a desemna un aditiv care, pe lîngă proprietățile detergente de carburator, asigură acestuia și protecție la îngheț, iar benzinei îi conferă însușiri antirugină. Ethyl MPA este un amestec de oleilamide și se recomandă a se utiliza în doze de 50 ppm. Și în prezent acest aditiv se bucură de utilizarea cea mai largă. Se cunosc și se comercializează și alte produse brevetate ca detergenți de carburator sau aditivi multifuncționali. Majoritatea dintre aceștia sînt amine sau amino-amide grase și derivați ai acestora cu acizi grași, acizi grași dimerizați sau acizi alchilfosforici. Cîțiva dintre aditivii comerciali și firmele producătoare sînt cuprinși în tabel.

Aditivul	Producătorul
Ethyl MPA	Ethyl
DMA—4, DMA—51	Du Pont
OGA—290, 451 și 452	Orogil
Lubrizol 541, 544, 8101, 8150	Lubrizol
S—41 K	Central Soya
Keropur CE 5130, 5131	BASF
Unicor LHS	Universal Oil Products

Se consideră că toți detergenții de carburator sînt foarte eficace și ca inhibitori de ruginire, iar majoritatea acestora au și un efect de prevenire a înghețării carburatorului. Detergenții de carburator moderni, pe lîngă efectul de prevenire a formării depunerilor în carburator, au și un efect de curățire, de îndepărtare a tuturor depunerilor din distribuitor și împiedică formarea lor din nou, îndepărtează 80—90% din depunerile din orificiul supapelor de admisie și împiedică reapariția lor, îndepărtează 10—20% din depunerile de pe supapele de evacuare și înmoaie restul depunerilor, făcîndu-le mai puțin vătămătoare.

Aditivi antigheață. În timpul funcționării unui motor, aerul de admisie se răcește la trecerea prin carburator, datorită evaporării benzinei. În perioade reci și umede, mai ales la temperatura de cca 5°C și umiditate relativă a aerului de peste 65%, în condițiile utilizării unei benzine mai volatile, umezeala din aer se depune și îngheață în carburator, în zona critică a orificiilor de mers în gol și progresiune și pe clapeta de accelerație. Cînd clapeta se închide, gheața formată reduce secțiunea de trecere a aerului prin carburator, micșorînd astfel turația și producînd oprirea motorului. Cînd motorul se încălzește, situația se înrăutățește, deoarece atunci gheața se topește, alunecă pe clapetă și obturează trecerea aerului. Gheața poate, de asemenea, uneori să se acumuleze la ieșirea din difuzorul carburatorului, producînd o cădere de presiune, îmbogățirea exagerată a amestecului carburant-aer și scăderea puterii efective a motorului pînă la oprirea acestuia. Formarea gheții în carburator poate fi diminuată prin aditivarea benzinelor cu alcooli sau cu alte substanțe capabile să producă o coborîre a punctului de înghețare al apei. Primul produs de acest tip utilizat la scară comercială a fost alcoolul izopropilic, introdus de Standard Oil Company din New Jersey. Mai recent, s-au introdus glicolul și dimetilformamida, aceasta din urmă fiind de cca 18 ori mai eficace decît alcoolul izopropilic. Dezavantajul pe care îl prezintă depresanții punctului de îngheț al apei îl constituie concentrațiile mari de pînă la 2% la care trebuiesc utilizați. Un alt tip de aditivi antigheață îl constituie substanțele tensioactive. Acestea se răspîndesc pe pereții carburatorului, pe clapeta de accelerație și difuzor, împiedicînd formarea cristalelor de gheață sau aderarea acestora, la concentrații foarte mici, de maximum 100 ppm. Astfel, gheața nu se acumulează suficient, fiind continuu îndepărtată, ceea ce permite funcționarea normală a motorului. Dezavantajul acestei clase de aditivi este acela că multe substanțe tensioactive, prin efectul lor de spălare, antrenează depunerile, care apoi se acumulează în distribuitorul de alimentare. Prețul lor scăzut și concentrația mică de aditivare fac ca această clasă de aditivi să fie avantajoasă în raport cu alcoolii. Printre cei mai utilizați aditivi antigheață se numără Ethyl MPA, DMA—4, DMA—51, OGA—290 și mai recent Unicor LHS, Lubrizol 8150 și alții, cunoscuți ca detergenți de carburator și inhibitori de ruginire.

Aditivi pentru benzine de aviație. Compoziția carburanților de aviație este riguros reglementată prin specificații impuse de temperaturile și presiunile atmosferice foarte variate la care sînt supuse motoarele de aviație. Pentru benzinele de aviație, cei mai importanți aditivi sînt antidetonanții. Doza

de antidetonant ce se introduce în benzinele de aviație depinde de condițiile de calitate ale benzinelor. Doar cîteva calități de benzină de aviație se comercializează în întreaga lume: 115/145, 100/130, 91/98 și 80/87. Cifrele reprezintă comportarea antidetonantă a benzinei în cazul unui amestec sărac raportată la comportarea antidetonantă a aceleiași benzine în cazul unui amestec bogat. Drept antidetonant se utilizează TEP în concentrație de min. 0,13 ml/l în cazul benzinei 80/97 la max. 1,2 ml/l în cazul benzinei 115/145. TEP este asociat cu un echivalent de dibrometan ca agent de epurare. Benzinele de aviație se aditivează cu antioxidanți de tip amine aromatice sau fenoli, ecranați la concentrații care să asigure stabilitatea la oxidare pentru un interval de timp îndelungat. În general, benzinele de aviație sînt mai stabile fiind constituite în principal din hidrocarburi izoparafinice și aromatice. Utilizarea pigmenților pentru colorarea benzinelor s-a impus odată cu etilarea benzinelor, ca o necesitate de a se putea distinge aceste benzine de altele în scopul prevenirii consumatorului, dată fiind toxicitatea ridicată a alchililor de plumb. De asemenea, colorarea benzinelor a fost necesară pentru a se putea deosebi diversele tipuri de benzine de aviație, aceasta din motive de securitate. Pigmenții trebuie să îndeplinească mai multe condiții: să manifeste o bună solubilitate în benzină, colorarea să fie stabilă în timpul depozitării sau la acțiunea aerului și a luminii, să aibă o mare putere de colorare la concentrație mică, să fie compatibili cu ceilalți aditivi cu care se aditivează benzinele, să nu poată fi extrași din benzină de către apă, soluții caustice sau acide. În tabel sînt ilustrați cei mai utilizați pigmenți, culoarea și domeniul de aplicare.

Culoarea de bază	Pigmentul	Domeniul de utilizare
Galben	N,N-Dimetil-*p*-fenil azoanilină	— Benzină verde de aviație — Benzină auto roșie
Portocaliu	1-fenil-azo-2-naftol	— Benzină de aviație maro
Roșu	Metilderivatul 1-(4-fenilazo-fenilazo)-2-naftol	— Benzina de aviație roșie, albastră, maro, purpurie — Benzină auto roșie
Albastru	1-4-bis(alchil-amino)-antrachinonă	— Benzină de aviație roșie, albastră, verde, maro, purpurie.

Aditivii carburanților pentru motoare cu reacție. Se utilizează două tipuri de carburanți pentru motoarele cu reacție: carburant tip benzină și carburant tip lampant. În carburanții motoarelor cu reacție se admit în general aceleași tipuri de aditivi ca și în benzine. Aditivii inhibitori de ruginire sînt astfel selecționați pentru carburanții tip benzină încît să reducă la minimum formarea ruginei în sistemele de distribuție utilizate în armată și, totodată, să influențeze cît mai puțin funcționarea filtrului coalescent. Numărul lor nu este prea mare, sînt substanțe tensioactive tip săruri ale alchilaminelor cu acidul ortofosforic și trebuie să treacă probe severe de verificare pentru a putea fi admiși. Se prevede utilizarea în carburanții tip benzină a unui aditiv antigheață constituit din 99,6% etilenglicol monoetileter și 0,4% glicerină. Doza admisă este de 0,1%. A fost elaborat de firma Phillips Petroleum și poartă numele de PFA 55 MB. Etilenglicol monoetil eterul este depresantul propriu-zis al punctului de îngheț al apei în rezervoarele de benzină situate în aripile avioanelor militare, iar glicerina protejează căptușeala de cauciuc a rezervoarelor de atacul glicoleterului. Pentru prevenirea pericolului de explozie sau de incendiu a avioanelor cu reacție în cursul alimentării cu carburanți, unul din mijloacele adoptate îl constituie aditivarea acestora cu aditivi antistatici. Se știe că la încărcarea cisternelor sau a rezervoarelor avioanelor, debitele de încărcare sînt foarte mari. Benzina de reactoare este foarte pură și rău conducătoare de electricitate, astfel că, în condițiile menționate, există riscul separării sarcinilor electrice și al propagării unor scîntei în spațiul de vapori din rezervor, urmat de explozie. Aditivii care micșorează rezistența electrică specifică a carburantului pînă la 10^{12}—$10^{13}\Omega$·cm elimină, în majoritatea cazurilor, pericolele legate de electricitatea statică. Toate marile firme producătoare de aditivi sau carburanți s-au ocupat de elaborarea unor aditivi antistatici. Aceștia pot face parte din clase foarte diferite de compuși organici. De exemplu, aditivul Aerosol OT este o soluție într-un solvent neutru a sării de calciu a acidului di(2-etilhexil)-sulfo-succinic, iar aditivul ASA—3, un amestec de sare de crom a acidului mono- și dialchilsalicilic, calciu didecilsulfosuccinat și un copolimer metacrilat de metil-metil vinil piridină în solvenți hidrocarburi.

Aditivi pentru carburanți Diesel. În cazul motoarelor Diesel o problemă importantă o constituie înfundarea filtrelor de către constituenții organici moi din carburant. Dispersanții sînt acele substanțe care împiedică aglomerarea particulelor insolubile în carburant. Majoritatea dispersanților au și alte proprietăți, sînt deci aditivi multifuncționali, așa cum se poate vedea din tabel.

Aditivul:	Dispersant	Detergent	Inhibitor de ruginire	Stabilizator de culoare	Alte funcții
Du Pont FOA 208	×			×	
Du Pont FOA 3				×	
Du Pont DMA-4	×		×	×	Dezemulsionant
Lubrizol 560		×	×	×	
Oronite OFA 265		×	×		
Ethyl MPA-D		×	×		
UOP Polyflow 121	×			×	
Sohio Biobor RD		×			Biocid

Unele substanțe tensioactive, la concentrații de 100—200 ppm în carburanții motoarelor Diesel, au rolul de detergenți, menținînd curat sistemul de admisie. Prin menținerea curată a injectoarelor, a pulverizatoarelor, se menține funcționarea corespunzătoare a motorului, consum mic de carburant și un nivel redus de fum în gazele de eșapare. Cu aditivul Oronite Detergent OFA-265 s-a constatat pe o distanță de 110 000 km o valoare medie a fumului de 21%, față de 37% cît s-a constatat cu carburantul de referință neaditivat. Compania Ethyl a lansat produsul MPA—D care reduce fumul prin curățirea depunerilor de pe piesele injectorului. Sulfonații metalici petroliferi, polimerii polari, alchilaminele și derivații lor joacă, de asemenea, rolul unor aditivi detergenți prin menținerea curată a injectoarelor și împiedicarea formării de depuneri în duze și ca dispersanți prin prelungirea duratei de funcționare a filtrului. Majoritatea detergenților și dispersanților sînt și inhibitori de ruginire. Avînd în vedere tendința de dieselizare a mijloacelor de transport, precum și dezvoltarea urbană se anticipează o creștere accentuată a ponderii emisiilor motoarelor Diesel ca factor poluant. Unul din mijloacele de luptă contra poluării datorate emisiilor motoarelor Diesel îl constituie aditivii detergenți și antifum. Din categoria aditivilor antifum fac parte sărurile de bariu, calciu, mangan, cobalt, zinc etc. ale unor acizi fosforici, acizi sulfonici, petrolieri sau sintetici, acizi grași, singure sau amestecul lor cu alchilfenolații metalelor alcalino-teroase. Aceștia la concentrații de 0,3—0,5% în motorine îmbunătățesc arderea și acționează în sensul reducerii apreciabile a emisiei de fum. Din această categorie fac parte spre exemplu aditivii Lubrizol 565 și 567. O categorie deosebită de aditivi pentru carburanții motoarelor Diesel o constituie amestecurile sinergetice de detergenți fără cenușă cu aditivii antifum cu cenușă menționați. Aceștia îmbină proprietățile atît ale detergenților, cît și ale aditivilor antifum. Prezintă efecte sinergetice și se utilizează la concentrații de max. 500 ppm ca de ex. aditivul Neoval DFR 625 al firmei Valvring Oil. Carburanții motoarelor Diesel se mai pot aditiva cu amelioratori ai cifrei cetanice ca BD—36 al firmei Ethyl, constînd dintr-un nitroalcan, biocizi ca de exemplu compuși organo-borici sau hexahidrosim-triazine sau depresanți ai punctului de congelare, amelioratori de filtrabilitate. Alchil naftalinele au fost printre primii depresanți folosiți la scară industrială. Recent, s-au realizat o serie de polimeri cu proprietăți superioare din acest punct de vedere. Produsele cele mai utilizate sînt cunoscute sub denumirea Paraflow, Acriloid 150 și Paradyne 20.

Bibl.: Asseff, P. A., *Lubricating Oil Additives — Description and Utilization*, 2nd Symposium on Arab and International Lubricating Oil Industry, Wahran — Al — Jazair, Iunie 1981; Born, M., Denis, J., Parc, G., *Relation Between Chemistry and Uses of Oil Additives*, 2nd Symposium on Arab and International lubricating oil industry, Wahran-Al-Jazair, Iunie 1981; Henry, D. M., *Metal Based Lubricant Compositions*, Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 1975; Lonstrup, T. F., *Polymers in crude Oil and Products*, SP, 10th World Petroleum Congress, București, 1979; Ranney, M. W., *Lubricant Additives, Recent Developments*, Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 1978; Rădulescu, G. A., Grigoriu, D. I., Schorr, V., Popescu, D., *Fabricarea produselor petroliere*, Ed. Tehnică, București, 1970; Rădulescu, G. A., Petre, I., *Uleiuri și ungerea autovehiculelor*, Ed. Tehnică, București, 1973; Rădulescu, G. A., Ilea, M., *Fizicochimia și tehnologia uleiurilor lubrifiante*, Ed. Tehnică, București, 1982; Schilling, A., *Motor Oils and Engine Lubrication*, Scientific Publ., Broseley, Shropshire, G.B., 1968; Wilson, I. C., *The Process of Selection of Additives and Formulation of Lubricants for Different Uses*, 2nd Symposium on Arab and International Lubricating Oil Industry, Wahran-Al-Jazair, Iunie 1981; Romanian Institute of Research, *Development and Design for Oil Refineries* (Prospect), Ploiești — Romania, 1979; Thompson, J. W., Johnson, F. E., I. E. C., 48, 1869 (1956); Farnworth, R. și col., Petroleum, nr. 5, 156 (1962); Farnworth, R. și col., Petroleum, nr. 8, 270 (1962); Hakala, N. V. și col., Symposium on advances in gasoline technology, American Chemical Society, New-York, 1972; Andress, H. J., *Symposium on additives for lubricants and fuels*, American Chemical Society, Chicago, 1973; * * * *Dicționar de chimie*, Ed. tehnică, București, 1964; Lodwick, J. R., J. Inst. Petrol., 50, 297 (1964); Sablina, Z. A., Gureev, A. A., *Prisadchi c motornîm toplivam*, Ed. II, Moscova, 1977; Kirk — Othmer, *Encyclopedia of Chemical technology*, vol. 2, Second Edition, 1963; * * * *Kratkaia himiceskaia ențiclopedia*, vol. I, Moscova, 1961; Ranney, M. W., *Fuel additives*, Noyes Data Corporation, 1974; Ranney, M. W., *Fuel additives for internal combustion engines, Recent Developements*, Noyes Data Corporation, 1978; Ranney, M. W., *Corrosion Inhibitors, Manufacture and technology;* Noyes Data Corporation, 1976; Robinson, J. S., *Corrosion Inhibitors, Recent Developements*, Noyes Data Corporation, 1979.

ADITIVI PENTRU ULEIURI, substanțe ce se adaugă unor uleiuri în scopul îmbunătățirii proprietăților sau pentru obținerea unor calități noi. Sînt clasificați în următoarele tipuri mai importante, în funcție de efectele lor principale: antioxidanți, care pot avea, de asemenea, efecte anticorozive și antiuzură; detergenți, putînd avea efecte neutralizante și dispersante; dispersanți, cu acțiune detergentă sau neutralizantă secundară; amelioratori ai indicelui de viscozitate pentru uleiuri, cu sau fără efecte depresante sau dispersante și detergente; depresanți ai punctului de curgere sau anticongelanți; agenți anticorosivi, respectiv antirugină; aditivi care reduc coeficientul de frecare sau modificatori frecare (agenți de onctuozitate), pentru rezistență la presiuni înalte sau care conferă proprietăți antiuzură; antispumanți. În categoria aditivilor ar mai putea intra substanțele colorante, odorizante, bactericide, agenți antistatici și hidrofobi etc. În afară de aceste tipuri, reprezentate prin substanțe organice sau metalorganice solubile în hidrocarburi, mai sînt de menționat adaosuri solide, ca grafitul și sulfura de molibden, folosite pentru a conferi rezistență la presiuni înalte. Consumul mondial anual al aditivilor a depășit două milioane tone. De exemplu, în 1976 în S.U.A., la un consum de 10,82 milioane tone de uleiuri s-au folosit 717 mii tone de aditivi, deci în medie 6,63% aditivi. Este de remarcat că în unele uleiuri conținutul de aditivi poate depăși 15—20%. Fabricarea aditivilor implică aplicarea unor procese chimice complexe, după cum se poate observa din figura 1. Aditivii cei mai reprezentativi pentru uleiurile de motoare se fabrică de mai mulți ani la Combinatul Petrochimic Teleajen (Ploiești).

Antioxidanți pentru temperaturi moderate și ridicate. Denumiți și inhibitori de oxidare, acești aditivi intră practic în formula tuturor uleiurilor destinate ungerii, sau pentru alte scopuri. Antioxidanții au rolul de a frîna oxidarea uleiului și pot fi clasificați în două categorii, după modul de acțiune. Într-una din aceste categorii sînt antioxidanții „întrerupători ai lanțului de oxidare" iar în cealaltă categorie intră „distrugătorii de peroxizi". Unii antioxidanți pot acționa prin ambele moduri, unul din acestea fiind însă preponderent. În general, antioxidanții sînt compuși organici cu sulf, fosfor, azot și unele metale, precum și diferiți fenoli. În categoria întrerupătorilor de lanț intră unii fenoli, din care cel mai reprezentativ este di-terț-butilparacrezolul (Topanol O). Antioxidanții de tip fenolic au efect pînă la aproximativ 180°C. Unele amine aromatice, ca de exemplu fenil-β-naftilamina, intră de asemenea în această categorie. Efectul aminelor aromatice se manifestă pînă la circa 200°C. Pentru verificarea acțiunii antioxidante se recurge de exemplu la metode de absorbție a oxigenului la temperatură ridicată (perioada de inducție) și determinarea acidității uleiului oxidat etc. Din categoria distrugătorilor

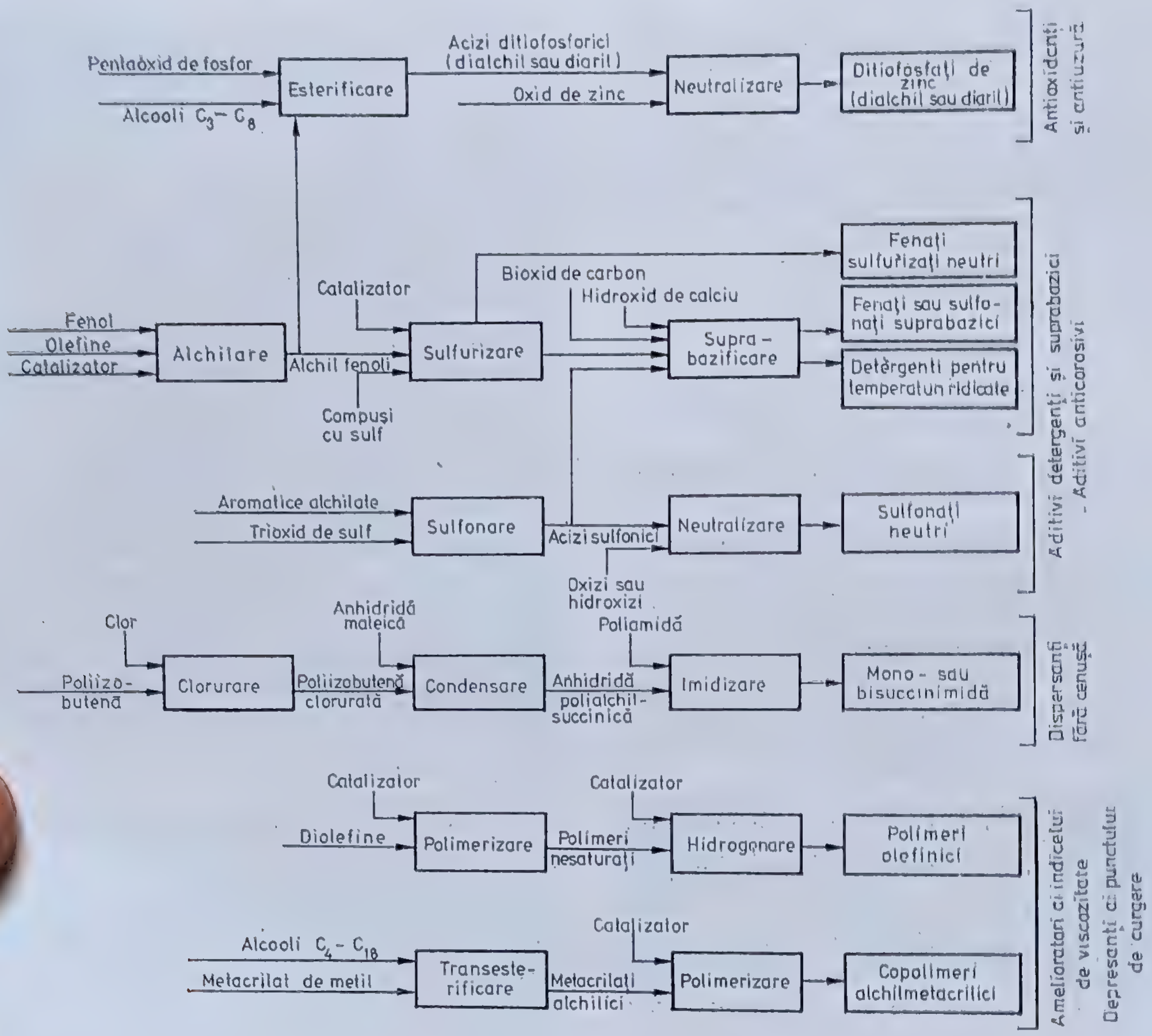
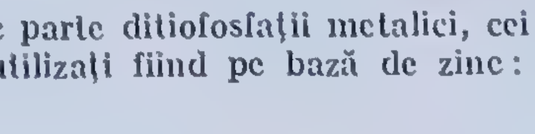


Fig. 1. Procese pentru fabricarea aditivilor reprezentativi pentru uleiuri folosiţi mai ales în uleiurile de motoare.

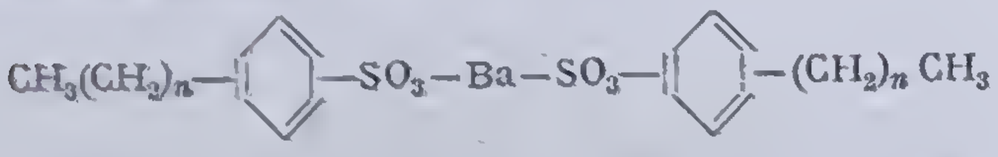
de peroxizi fac parte ditiofosfaţii metalici, cei mai reprezentativi şi mai utilizaţi fiind pe bază de zinc:



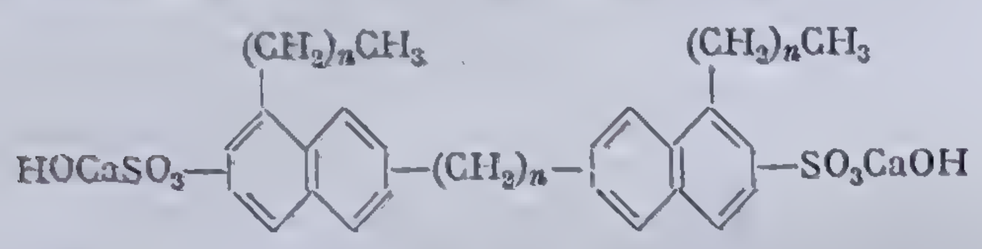
Radicalii R sînt alchili, arili sau alchil-arili; ei pot fi diferiţi sau doi cîte doi identici, plasaţi în moleculă simetric sau disimetric. Aceştia nu trebuie să aibă o moleculă prea mare (suficientă însă pentru a asigura solubilitatea în ulei), astfel ca aditivul să conţină proporţii cît mai mari de elemente active (zinc, fosfor, sulf). Conform celor mai multe studii, ditiofosfaţii acţionează prin produsele de descompunere termică, care întîrzie oxidarea uleiului şi coroziunea lagărelor motorului. Ditiofosfaţii de zinc formează filme protectoare pe metale şi previn coroziunile datorate produşilor de oxidare din uleiurile de motoare. Ei posedă de asemenea rezistenţă la presiuni mari, fiind veritabili agenţi antiuzură. Ditiofosfaţii de zinc ar putea fi înlocuiţi cu 0,5—1% metilen bis- sau tiobis-alchilfenol, care nu lasă cenuşă în motor. În afară de antioxidanţii menţionaţi se utilizează în mai mică măsură şi alte produse cu acţiune antioxidantă: produse de condensare a alchil-fenolilor cu formaldehidă şi carbamidă, tiocarbamidă, terpene sulfurizate, compuşi organici ai borului, substanţe cu fosfor şi sulf etc.

Detergenţi-dispersanţi, neutralizanţi. Aceste două tipuri de aditivi sînt întrebuinţate în special pentru uleiurile de motoare. Rolul lor este de a menţine în suspensie fină toate materialele insolubile din ulei şi de a împiedica depunerea lor pe piesele motorului sub formă de lacuri (depuneri tari) sau de mîl (depuneri moi). Detergenţii-dispersanţi pot poseda de asemenea bazicitate, care le conferă calitatea de a neutraliza produşii de oxidare a uleiului, oxizii de azot rezultaţi din procesul de combustie şi mai ales oxizii sulfului proveniţi din compuşii cu sulf ai combustibilului (în special în cazul combustibililor Diesel bogaţi în sulf). Detergenţii sînt de obicei săpunuri metalice solubile în ulei, molecula lor conţinînd un metal (bariu, calciu sau magneziu); o funcţiune pentru fixarea metalului, de exemplu sulfonică ($-SO_3H$), fenolică sau alcoolică (—OH), carboxilică (—COOH), sulfhidrică (SH), fenolică-sulfhidrică; precum şi parte solubilizantă în ulei (în general radicali alchilici sau alchil-arilici de masă moleculară suficient de mare). Cei mai reprezentativi detergenţi sînt fenaţii, sulfonaţii, salicilaţii, fosfonaţii. Aceştia posedă de asemenea şi o oarecare acţiune dispersantă. Deter-

genții suprabazici pot conține un exces mare de metal (bariu, calciu sau magneziu, ultimul fiind avantajos deoarece formează cenușă puțină), care poate ajunge pînă la zece ori mai mare decît proporția stoichiometrică. Încorporarea acestui exces de metal se realizează prin încălzirea unui fenat sau sulfonat solubil în ulei cu o proporție mare de hidroxid metalic în prezența unui catalizator. Metalul este în formă de suspensie coloidală (0,001—1 μ) și poate conferi aditivului o cifră de bazicitate totală pînă la 400. Constituția chimică a două tipuri de sulfonați:

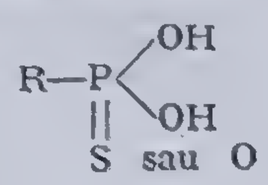


Sulfonat de bariu (n = aproximativ 20)



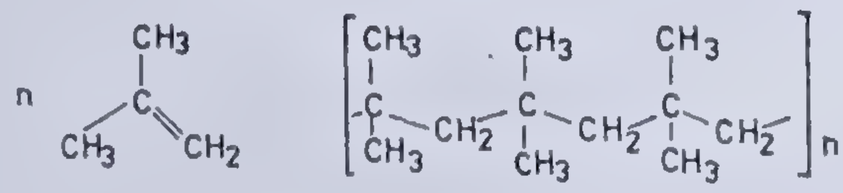
Sulfonat de petrol de calciu bazic (n = aproximativ 20)

Prin introducerea sulfului, de exemplu în molecula unui fenat (un atom sau mai mulți atomi de sulf), se obține un aditiv bifuncțional detergent-antioxidant. Fosfonații sînt combinații ale fosforului cu formula chimică:



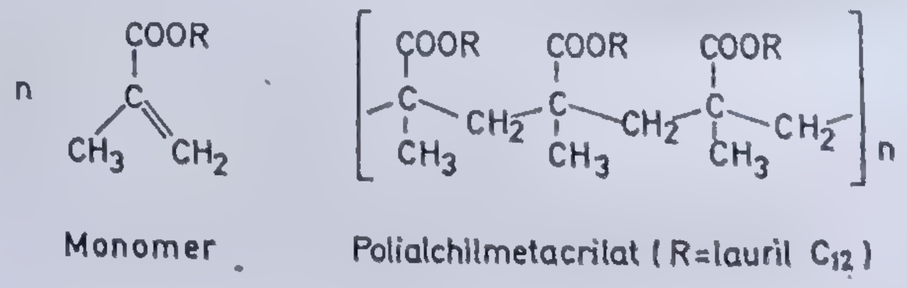
în care radicalul R este un polimer de tipul poliizobutenei sau poliizopropilenei, iar atomii de hidrogen sînt înlocuiți cu metal. Dacă în locul acestuia se leagă un radical alchilic rezultă un compus cu acțiune antioxidantă-anticorosivă. Fosfonații sînt folosiți mai ales sub formă de sare de bariu suprabazică. Ar mai fi de menționat poliolefinele fosfosulfurizate și sărurile lor. Detergenții metalici au o acțiune limitată în ce privește mîlul format în cursul funcționării motorului la rece; ei au un efect solubilizant (peptizant) relativ bun. Detergenții bazici și suprabazici sînt neutralizanți excelenți, solubilizanți destul de buni dar dispersanți slabi. Dispersanții propriu-ziși, elaborați în mod special pentru combaterea mîlului, pot fi împărțiți în două tipuri: polimeri „polipolari" și succinimide polialchenilice. Succinimidele sînt mult mai bune decît detergenții pe bază de săruri metalice, pentru solubilizarea depunerilor. Ele sînt, de asemenea, buni neutralizanți ai substanțelor acide, datorită bazicității lor. Mecanismul acțiunii aditivilor detergenți-dispersanți se explică, în principiu, prin adsorbția moleculelor lor pe suprafața particulelor insolubile ale produselor de oxidare ale uleiului etc. În felul acesta se formează micele, constituite din particule foarte mici de impurități solide, înconjurate de moleculele aditivului, care rămîn în suspensie fină în ulei. Dintre numeroasele metode de examinare în laborator a formării lacurilor este de ales între metodele „cocsare", Papok, PZV și altele bazate pe încălzirea uleiului aditivat, la temperatură ridicată în prezența aerului. Efectul dispersant se cercetează prin tehnici de sedimentare, filtrare, centrifugare, microscopie, aspectul petei de ulei uzat pe hîrtia de filtru, cromatografie, electroforeză etc. Aditivii detergenți sînt destinați în special uleiurilor pentru motoarele puternic solicitate, sau a căror combustie este defectuoasă, care funcționează cu benzină și mai ales pentru cele cu motorină, unde combustibilul contribuie mult la formarea depunerilor. Detergenții se introduc în uleiuri în proporții relativ mari, de la 2 pînă la 10% și chiar mai mult, după tipul și condițiile de funcționare a motorului. Proporțiile mari sînt necesare pentru a combate efectul combustibililor Diesel cu conținut ridicat de sulf (peste 1%). Dispersanții sînt necesari în special în uleiurile pentru motoarele automobilelor în care există pericolul formării mîlului. Dozajul lor începe de la aproximativ 1%, în funcție de condițiile de funcționare a motorului, dar în general nu depășește 5%.

Amelioratori ai indicelui de viscozitate. Realizarea uleiurilor cu indice de viscozitate (IV) ridicat și cu punct de congelare scăzut este legată de prelucrarea unor țițeiuri de calitate superioară, de natură parafinică, și de aplicarea unor procese de prelucrare costisitoare (extracție și deparafinare cu dizolvanți, hidrogenare catalitică etc). De aceea, se recurge la aditivii care ameliorează indicele de viscozitate (și la cei care coboară punctul de curgere). Aditivii pentru indicele de viscozitate sînt constituiți din polimeri, cei mai reprezentativi fiind poliizobutenele și polimetacrilații. Mai sînt de semnalat diferiți copolimeri olefinici, stiren-butadienici, copolimeri pe bază de metacrilați și acetat de vinil sau de esteri ai acidului fumaric etc., mulți din aceștia polifuncționali. Polimerii sînt constituiți din molecule lungi, filiforme. Polimerii au făcut posibilă realizarea uleiurilor multigrade pentru motoarele și transmisiile automobilelor. Acțiunea polimerilor este de a se opune fluidificării uleiului pe măsură ce crește temperatura. La temperaturi joase firele lungi ale moleculelor polimerilor se găsesc în ulei sub formă de ghem, ceea ce împiedică creșterea exagerată a viscozității. La temperaturi ridicate ghemul se desfășoară și se solvatează mai bine; prin aceasta compensează în bună măsură scăderea viscozității uleiului în care se află. Poliizobutenele (cu denumirile comerciale Oppanol, Paratac, Paratone, Vistanex, Superol, Lubrizol, Indopol etc.) sînt în general constituite dintr-un număr mare de monomeri ai izobutenei:



Monomer — Poliizobutenă

Polimerul respectiv are mase moleculare cuprinse între circ 10 000 și 15 000, molecula sa fiind deci compusă din 180—27 monomeri. Polimetacrilații (Acryloid, Plexol, Viscoplex Garbacryl, Empicryl, Hitec etc.) sînt polimeri ai esterilo acidului metacrilic cu alcooli grași superiori. Alcoolii respectivi au de obicei pînă la 18 atomi de carbon în moleculă Polimerii folosiți ca aditivi au mase moleculare între 5 000 și 20 000. Pe lîngă ameliorarea indicelui de viscozitate, polimetacrilații au și o acțiune de coborîre a punctului de curgere, în funcție de natura alcoolului și de gradul de polimerizare. Polimetacrilații sînt constituiți din monomerii esterilor metacrilici:

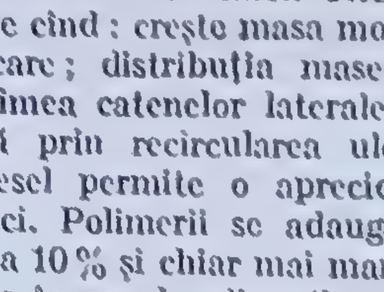


Monomer — Polialchilmetacrilat (R=lauril C_{12})

în care R este radicalul alchilic al alcoolului. Monomerul poate avea o masă moleculară de aproximativ 240, în funcție de lungimea catenei alcoolului. De aceea, pentru obținerea unui polimer cu masa moleculară de 12 000, sînt necesari circa 50 de monomeri. Unii polimetacrilați pot conține de asemenea copolimeri cu grupe aminice, astfel încît ei conferă în plus uleiului și caracteristici dispersante-detergente (Acryloid 966 sau Plexol 917, Viscoplex 5—10 și 6—10). Efectul dispersant-detergent se obține prin copolimerizare cu comonomeri complementari hidrofili și polari, care conferă produsului afinitate pentru impuritățile apoase. Eficacitatea copolimerului dispersant-detergent se explică prin înglobarea impuri-

tăţii aposse de către macromoleeule, fixarea la interfaţă fiind asigurată de comonomeri. În felul acesta, particula este solvatată în ulei, nemaiputîndu-se nici depune nici aglomera cu alte impurităţi. Prin urmare, aceşti polimetacrilaţi cumulează trei funcţiuni: amelioratori ai IV, depresanţi şi dispersanţi-detergenţi. În afară de polimerii metacrilici se mai folosesc pentru ameliorarea indicelui de viscozitate şi polimeri acrilici (Glissoviscal). Aceştia pot avea de asemenea acţiune depresantă. Polialchilstirenii (Santodex) sînt copolimeri ai stirenului ($C_6H_5CH{=}CH_2$) cu diferite olefine, constituiţi dintr-un număr oarecare de monomeri. Radicalul alchilic are 8 pînă la 12 atomi de carbon, deci împreună cu radicalul fenil (C_6H_5) monomerul ajunge la o masă moleculară de aproximativ 240, mult mai mare decît a monoizobutenei. La fel ca polimetacrilaţii, unii polistireni pot cumula şi efecte dispersante-depresante (Lubrizol 3702). Polimerii folosiţi în uleiuri nu au o compoziţie omogenă, ei fiind constituiţi din individi chimici cu grad de polimerizare diferit. Masa moleculară a acestora reprezintă o valoare medie, greu de determinat corect. De aceea, în literatura de specialitate se întîlnesc valori care pot diferi mult între ele. De exemplu, pentru polizobutene sînt indicate şi mase moleculare între 5 000 şi 300 000, pentru polimetacrilaţi 20 000—1 500 000, iar pentru polistireni 10 000—300 000. Aditivii comerciali sînt constituiţi de obicei din soluţii cu 20—50% polimer într-un ulei uşor, bine rafinat. Prin introducerea aditivilor polimerici în uleiuri, viscozitatea acestora creşte practic proporţional cu concentraţia de aditiv. În general, cu cît polimerul are o masă moleculară mai mare cu atît este mai eficace pentru ridicarea indicelui de viscozitate. Polimerii au un efect mai puternic asupra uleiurilor cu viscozitate mică (sau cu indice de viscozitate coborît) decît asupra acelora cu viscozitate mare. La temperatură ridicată sau prin forfecare între piesele maşinilor şi mecanismelor la presiuni şi turaţii mari se produce însă o depolimerizare cu formare de molecule mai mici. Rezistenţa la forfecare a polimerului scade cînd: creşte masa moleculară; se măreşte gradul de ramificare; distribuţia maselor moleculare este mare; creşte lungimea catenelor laterale. Rezistenţa la forfecare determinată prin recircularea uleiului sub presiune prin injectoare Diesel permite o apreciere satisfăcătoare a acestei caracteristici. Polimerii se adaugă uleiurilor în proporţii de 0,5 pînă la 10% şi chiar mai mari. Proporţiile mari se folosesc mai ales în cazul polimerilor cu mase moleculare mici.

Depresanţi ai punctului de curgere. Aditivii depresanţi (anticongelanţi) permit deparafinarea uleiurilor la o temperatură nu prea scăzută. În felul acesta, operaţia respectivă devine mai economică, cu randamente mai mari, iar în ulei rămîn parafine cu punct de topire scăzut şi cu indice de viscozitate mare. În cazul cînd coborîrea punctului de curgere constituie obiectivul principal, se folosesc adesea ca agenţi depresanţi produsele de condensare ale parafinei clorurate cu naftalina sau cu fenolul. Parafina (P) are de obicei 20—25 atomi de carbon în moleculă. Produsul pe bază de alchilnaftalină folosit începînd din 1931 cu denumirea Paraflow (sau Paragel, fabricat în România din 1949) are constituţia:



Se obţine prin alchilarea naftalinei cu parafină clorurată, în prezenţa clorurii de aluminiu (fig. 2). Se întrebuinţează tot mai mult ca depresanţi polimetacrilaţii şi poliacrilaţii, care au de asemenea efect favorabil asupra indicelui de viscozitate (fig. 3). În general, depresanţii pe bază de alchilnaftalină, alchilfenol şi polimeri au mase moleculare mai mici decît 8 000. În stare solidă aceştia posedă o structură vitroasă. Depresanţii sînt adsorbiţi la suprafaţa cristalelor incipiente de parafină şi inhibă prin aceasta creşterea lor. În acelaşi timp, ei împiedică solvatarea cristalelor cu ulei şi se opun formării de gel. Uleiul curge deci mai uşor, cristalele de parafină din masa lui nemaifiind aglomerate şi solvatate. Depresanţii se introduc în ulei în concentraţii sub 1%. Unii depresanţi polimetacrilici introduşi în ulei în proporţii de 0,05—0,5% (Viscoplex 1—71) ar ameliora şi fluiditatea la temperaturi scăzute. Efectul depresant poate ajunge pînă la 30—40°C pentru o concentraţie de 1% aditiv. În general, se observă un efect optim, după care punctul de curgere începe să crească. În cazul polimerilor se constată şi o creştere a indicelui de viscozitate, care aduce însă cu sine şi o îngroşare a uleiului.

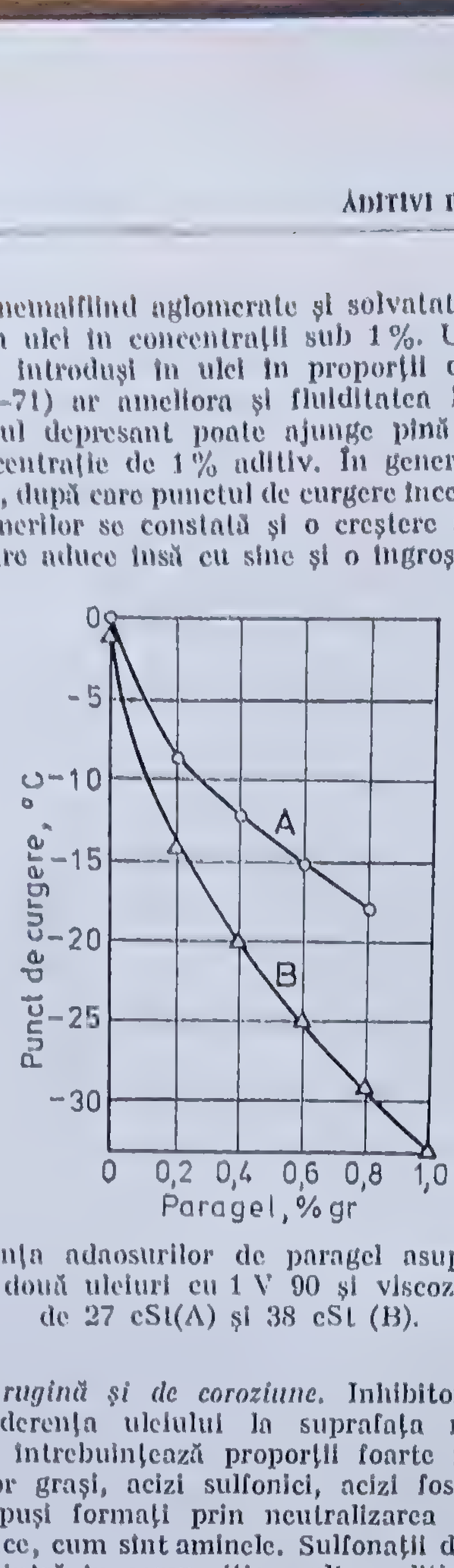


Fig. 2. Influenţa adaosurilor de paragel asupra punctului de curgere a două uleiuri cu 1 V 90 şi viscozitatea la 50°C de 27 cSt(A) şi 38 cSt (B).

Inhibitori de rugină şi de coroziune. Inhibitorii de rugină favorizează aderenţa uleiului la suprafaţa metalelor. În acest scop se întrebuinţează proporţii foarte mici de derivaţi ai acizilor graşi, acizi sulfonici, acizi fosforici, sărurile acestora, compuşi formaţi prin neutralizarea acestor acizi cu baze organice, cum sînt aminele. Sulfonaţii de bariu, insolubili în apă, intră în compoziţia multor aditivi antirugină. Inhibitorii de rugină acţionează în general prin formarea

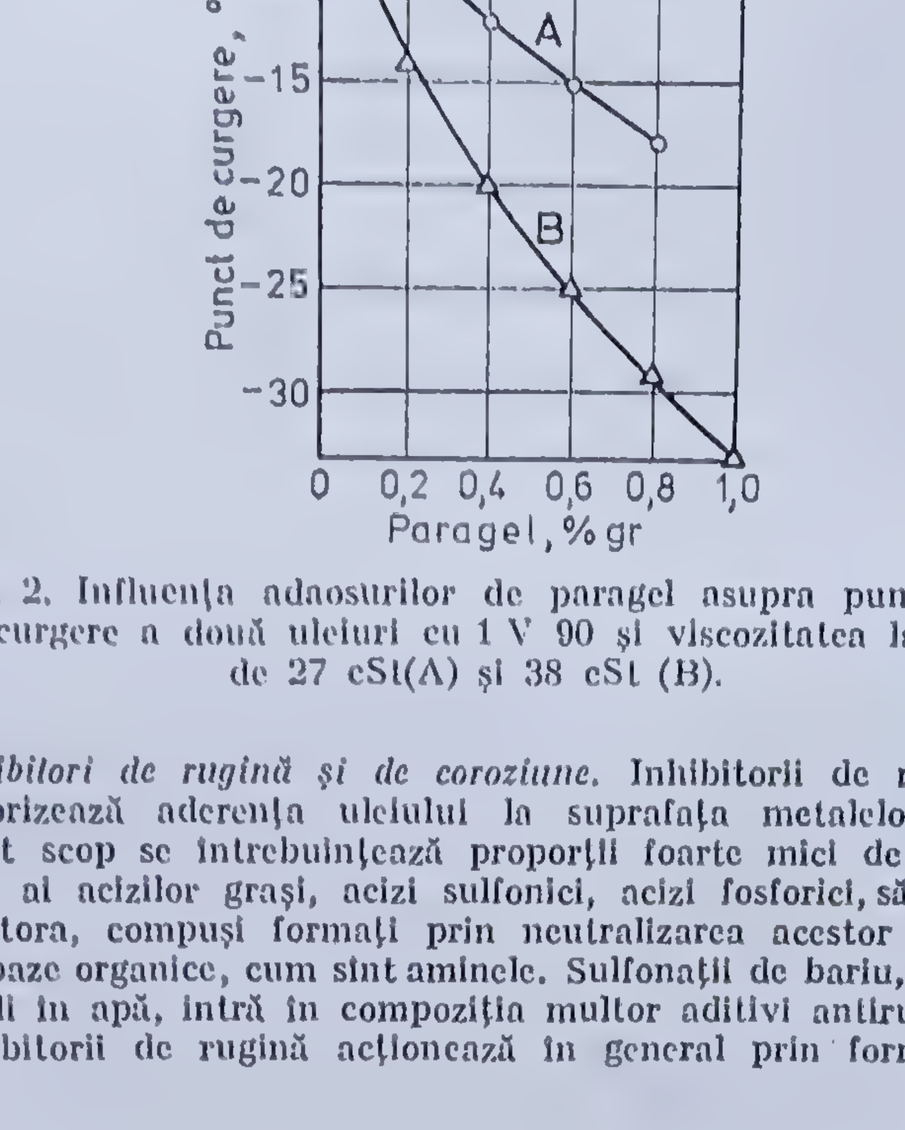


Fig. 3. Efectul unui polimetacrilat asupra unui ulei de bază superior.

unui film hidrofob pe suprafaţa metalului. Inhibitorii de coroziune pot fi unele substanţe neutralizante, cum sînt de exemplu aditivii detergenţi-dispersanţi (bazici şi suprabazici). Unii inhibitori pot forma şi filme protectoare adsorbite pe suprafaţa metalului, prevenind astfel coroziunea. Ditiofosfaţii metalici, olefinele şi terpenele fosfosulfurizate, fosfiţii

organici, ditiocarbamaţii etc. acţionează cel puţin în parte în acest mod. Aceşti compuşi sînt de asemenea antioxidanţi şi pot deci împiedica formarea acizilor corozivi. Mulţi dintre ei conferă uleiului şi rezistenţă la presiuni înalte. Alegerea inhibitorilor de rugină şi de coroziune pentru temperaturi sub 100°C se face prin încercări în incinte termostatate în atmosferă bine definită, cu umiditate controlată (camere de climatizare). Rezistenţa la coroziune se urmăreşte prin metode de laborator standardizate, iar pentru motoare se verifică în special prin folosirea cuzineţilor de aliaj cupru-plumb, foarte sensibili la atacul aciditǎţii.

Aditivi pentru onctuozitate, presiuni înalte şi contra uzurii. Onctuozitatea este definită prin aptitudinea unei substanţe de a reduce coeficientul de frecare dintre două suprafeţe solide în mişcare. Prin rafinare, onctuozitatea uleiului este micşorată deoarece se elimină din uleiul brut unele substanţe naturale active, care contribuie la formarea filmului lubrifiant (acizi organici, compuşi cu sulf etc.). Pentru ungerea unor mecanisme, onctuozitatea uleiurilor trebuie însă ameliorată cu aditivi corespunzători: acizi graşi şi esterii lor, unii compuşi cu sulf sau cu sulf şi fosfor, diferite substanţe halogenate etc. Modificatorii de frecare, o categorie de aditivi recomandaţi pentru uleiurile de motoare, sînt destinaţi pentru reducerea pierderilor de energie prin frecare. Împreună cu aditivii antiuzură obişnuiţi, folosiţi pentru ungerea semilichidă în motoare (ditiofosfaţii de zinc), aceşti aditivi permit totodată şi micşorarea frecării, respectiv economisirea combustibilului. În cazul presiunilor extrem de mari (circa 28 000 kgf/cm² între dinţii angrenajelor sau diferenţialelor multor autovehicule), uleiul nu mai permite menţinerea unui film între suprafeţele metalice şi ele vin în contact direct. În aceste condiţii, presiunile mari sau extreme, asociate eventual cu viteze mici şi cu mişcări neregulate, cu şocuri, cauzează uzuri puternice şi deteriorarea mecanismelor, împiedicînd funcţionarea lor. Pentru a preveni aceste fenomene, se introduc în ulei substanţe capabile să formeze un film protector rezistent la presiuni mari, care asigură ungerea (aditivi pentru presiuni extreme, EP). Acest efect se realizează printr-o reacţie chimică cu suprafaţa metalului. În cazul unui acid gras, acesta unge pînă la punctul de topire al săpunului format cu suprafaţa metalului (fig. 4), în timp ce un aditiv pentru presiuni extreme nu unge decît după ce s-a produs reacţia (la Tr) dintre radicalul activ al aditivului şi suprafaţa metalică. În cazul amestecului aditivului EP cu acidul gras, ultimul asigură ungerea pînă la temperatura la care aditivul poate reacţiona cu suprafaţa metalică (aditiv termochimic). Deoarece suprafeţele pieselor prezintă asperităţi (acestea se observă la microscop, chiar şi după cea mai bună şlefuire), se produce o temperatură ridicată în punctele proeminente ale metalului, care accelerează viteza de reacţie cu elementele active din aditiv, netezind suprafeţele şi formînd totodată filmul protector. Reactivitatea unui aditiv EP determină în general domeniul său de aplicare. De exemplu, în domeniul tăierii metalelor, la temperaturi şi presiuni ridicate, se cere o înaltă reactivitate pentru refacerea rapidă a filmului EP, care este îndepărtat continuu de către sculă odată cu aşchia metalică. Ca aditivi pentru presiuni extreme se întrebuinţează parafina clorurată, cu conţinuturi ridicate de clor (circa 40% clor), sulful şi mai ales unii compuşi ai săi, unele substanţe cu fosfor, săpunuri de plumb, împreună cu compuşi cu clor, ditiofosfaţii etc. Aditivii conţinînd în moleculă aceeaşi grupă reactivă ($CCl_3-CH_2-CH\,Cl-$), care în cazul frecării semifluide formează prin reacţie cu suprafaţa metalică un strat de protecţie, îşi măresc considerabil eficacitatea EP dacă în molecula lor se introduce şi o grupă polară (—COOH, —COOR, $-CH_2OH$) cu mare afinitate pentru metal. Aditivii pe bază de sulf şi fosfor, fără cenuşă, sînt din ce în ce mai întrebuinţaţi, permiţînd formarea unei game largi de uleiuri rezistente la presiuni înalte. Delimitarea dintre aditivii pentru onctuozitate şi cei pentru presiuni extreme nu este netă. Aditivii de onctuozitate sînt însă agenţi de ungere ei înşişi, pe cînd cei pentru presiuni extreme pot să nu posede calităţi lubrifiante. Dintre substanţele care au dat rezultate favorabile la prevenirea sau micşorarea uzurii se menţionează fosfatul tricrezilic, singur sau împreună cu un aditiv de onctuozitate. În general, fosfaţii arilici (tricrezil-, trixil-) posedă proprietăţi moderate de rezistenţă la presiune („mild" EP) şi la uzură, graţie filmelor anorganice pe care le formează, care se opun la sudarea metalelor în contact. Se recomandă folosirea lor mai ales în uleiurile pentru transmisii hidraulice (0,5—1,0%). Comportarea agenţilor de onctuozitate se urmăreşte prin reducerea coeficientului de frecare în aparaturi speciale. De exemplu, în cazul unui modificator de frecare, tenacitatea filmului se măsoară cu o tehnică de polarizare. În cazul transmisiilor mecanice ale autovehiculelor, uleiurile respective sînt verificate în utilaje reale.

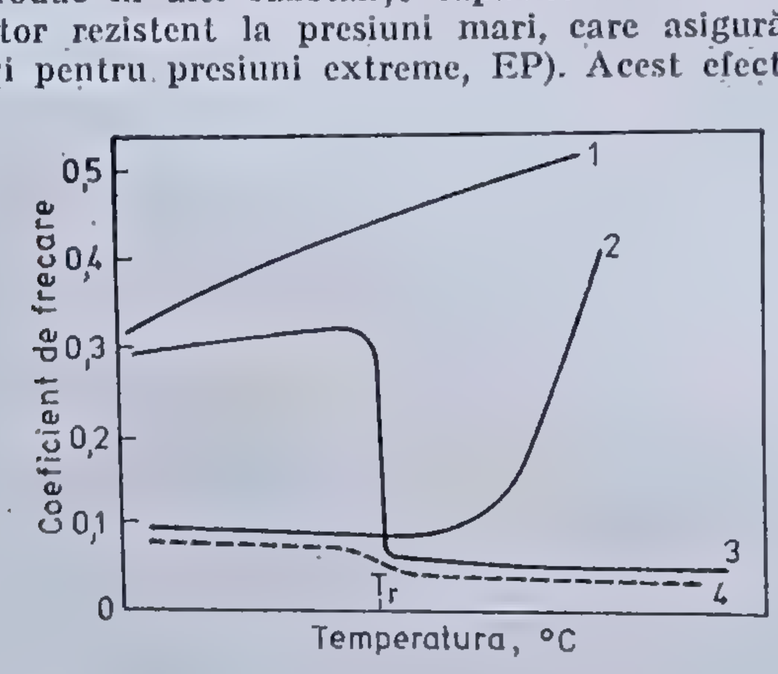
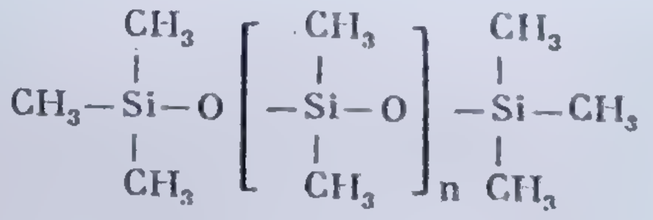


Fig. 4. Variaţia coeficientului de frecare cu temperatura (presiunea) în cazul unor lubrifianţi: 1 — ulei mineral parafinic; 2 — acid gras; 3 — aditiv EP; 4 — amestec de ulei cu aditiv EP şi acid gras; T — punct de transformare (reacţie cu metalul).

Antispumanţi. Prin agitare în prezenţă de aer, în motoare, în transmisiile mecanice etc., uleiul poate da naştere la spume stabile, mai ales cînd conţine detergenţi, dispersanţi etc. Pentru a împiedica formarea şi stabilizarea spumei trebuie să se distrugă pelicula superficială care înglobează bulele de gaz (aer). Substanţele antispumante se adsorb uşor, dînd pelicule cu rezistenţă mică, care înlocuiesc deci stratul superficial elastic şi rezistent. Cele mai întrebuinţate substanţe antispumante sînt siliconii. Dintre aceştia, cel mai reprezentativ este polimetilsiloxanul, cu structura liniară



în care *n* poate ajunge la valoarea de 2 000. Pentru a avea acţiune antispumantă, agentul trebuie să fie insolubil în lichidul care spumează, să aibă o tensiune superficială mai mică decît acesta şi să poată fi dispersat în ulei. Antispumanţii siliconici se livrează ca atare sau sub formă de emulsii, respectiv diluaţi în solvenţi organici. Prin diluarea (emulsionarea) lor se uşurează dozarea în ulei, deoarece se folosesc în proporţii foarte mici (1—100 ppm).

Aditivi diverşi. Dezactivatorii servesc pentru a anihila acţiunea catalitică a unor metale (cupru etc.) care favorizează oxidarea uleiului. Aceştia sînt compuşi organici cu azot şi cu sulf; acţiunea lor se manifestă mai ales prin formarea unui film protector. Agenţii de adezivitate (utili pentru tacheţii motoarelor) conferă uleiului aderenţă la piesele metalice, mărindu-i viscozitatea. Unii polimeri şi săpunuri de aluminiu ai acizilor graşi nesaturaţi au dat bune rezultate.

Agenții de adezivitate, cu caracter lipicios („tackiness"), conferă uleiului o structură rezistentă, care permite menținerea sa pe suprafețele pe care le unge sau le protejează. Aceștia pot fi polimeri cu mase moleculare ridicate (de exemplu produsul comercial Paratac) sau săpunuri de aluminiu care împiedică împrăștierea (scurgerea) uleiului („nondrip oils"). Agenții bactericizi se introduc în uleiurile pentru filtrele din instalațiile de condiționare a aerului, în uleiurile emulsionabile pentru prelucrarea metalelor etc. Agenții hidrofobi sînt necesari pentru a micșora afinitatea lubrifiantului față de apă. Diverși siliconi și polimeri, unele amine alifatice și acizi grași oxidați se comportă satisfăcător în această direcție (prin formarea unui film protector). Unii agenți hidrofobi (substanțe superficial-active, săpunuri de calciu și aluminiu) deplasează apa de pe suprafețele metalice („dewatering oils") și evită ruginirea sau pătarea acestora. Aditivii antistatici, în realitate disipatori ai electricității statice, îmbunătățesc relaxarea sarcinii între locul unde aceasta este generată (porii unui filtru, pereții unei conducte etc.) și locul unde încărcarea electrică poate produce un pericol. Coloranții prezintă utilitate pentru scopuri fiscale sau comerciale. Stabilizanții culorii (alchilfenoli, amine alifatice etc.) acționează prin descompunerea substanțelor colorate, prin blocarea unor reacții chimice care dau naștere ultimelor; de obicei se adaugă uleiului împreună cu antioxidanții. Odoranții (de exemplu nitrofenoli) conferă uleiului un miros oarecum plăcut sau maschează mirosurile grele ale unor aditivi. În categoria aditivilor ar putea eventual intra emulgatorii. Aceștia constituie însă o categorie de adaosuri care trebuie considerată separat.

Aditivi „pachet". În general, pentru formularea uleiurilor lubrifiante, adesea se încorporează uleiului un amestec de aditivi diferiți, urmărindu-se totodată și un efect sinergetic. Mulți producători livrează astfel de amestecuri sub formă de aditiv complex, denumit „pachet". Elaborarea unui asemenea pachet are de obicei la bază multă experiență și verificări numeroase. În cazul aditivilor pe bază de săruri metalice etc. și amestecurilor lor, eficacitatea acestora se poate afla în primă aproximație din conținutul „elementelor active" respective. Aceasta este o metodă care dă satisfacție în unele cazuri, mulți aditivi comerciali fiind sub formă de soluții într-un ulei, în concentrații variate (20—50%). De exemplu, 21 aditivi comerciali recomandați pentru uleiuri de motoare în proporții între 0,5 și 10% conțin: 0—20% sulf, 0—10% fosfor, 0—10% zinc, 0—12% calciu, bariu sau magneziu, 0,3—2,0% azot. Elementele active nu trebuie însă luate în considerare decît pentru aditivi cu constituții chimice identice, și numai cînd se cunosc cu siguranță proporțiile tuturor elementelor.

Adaosuri solide. Folosirea lubrifianților solizi are că scop fie reducerea uzurii pieselor metalice din structura lagărelor, angrenajelor etc., fie reducerea frecării în timpul prelucrării metalelor prin deformare plastică. Grafitul și sulfura de molibden (MoS_2), care intră în categoria lubrifianților solizi, sînt adaosurile cele mai folosite. Ambii sînt constituiți din cristale extrem de fine, sub formă de lamele, care se desfac ușor și aderă la suprafața metalelor, asigurînd ungerea. Sînt recomandați pentru presiuni și temperaturi mari, mai ales pentru transmisiile mecanice, sub formă de suspensii în ulei, sau sub formă de pastă pentru diferite scopuri. Grafitul utilizat în acest scop trebuie să fie lipsit complet de particule de silice și de argilă. Grafitul se folosește sub formă de suspensie coloidală în ulei (cu denumirile comerciale Oildag, Kolagg etc.), cu concentrația de 10%. Stabilitatea suspensiei este asigurată de un stabilizant (tanin, trietanolamină etc.). Suspensia se adaugă uleiului astfel încît concentrația grafitului în lubrifiantul rezultat să ajungă la 0,1—1,0%. Mărimea particulelor de grafit dintr-un atare lubrifiant este de la cîțiva microni pînă la dimensiuni submicronice. Sulfura de molibden are întrebuințări foarte variate grație coeficientului său mic de frecare (0,04), rezistenței sale la presiuni mari (pînă la peste 30 000 kgf/cm² la solicitare statică) și stabilității sale termice și chimice. Sulfura de molibden este foarte stabilă în aer pînă la 400°C, cînd începe să se oxideze, dar nu își pierde proprietățile lubrifiante pînă la 550°C. Coeficientul de frecare al sulfurii de molibden prezintă particularitatea de a scădea cu creșterea presiunii, probabil printr-o mai bună orientare a lamelelor în direcția forței de forfecare. Dacă folosirea acestor două adaosuri se justifică pentru transmisiile mecanice, nu se poate spune același lucru despre necesitatea lor în uleiul de motor. În acesta, cele două adaosuri ar veni în considerare pentru faza de rodaj, deși utilitatea lor în acest scop este adesea contestată.

Bibl.: Asseff, P. A., *Lubricating Oil Additives — Description and Utilization*, 2nd Symposium on Arab and International Lubricating Oil Industry, Wahran — Al — Jazair, Iunie 1981; Born, M., Denis, J., Parc, G., *Relation Between Chemistry and Uses of Oil Additives*, 2nd Symposium on Arab and International Lubricating Oil Industry, Wahran-Al.Jazair, Iunie 1981; Henry, D. M., *Metal Based Lubricant Compositions*, Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 1975; Lonstrup, T. F., *Polymers in Crude Oil and Products*, SP, 10 th World Petroleum Congress, București, 1979; Ranney, M. W., *Lubricant Additives, Recent Developments*, Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 1978; Rădulescu, G. A., Grigoriu, D. I., Schorr, V., Popescu, D., *Fabricarea produselor petroliere*, Ed. Tehnică, București, 1970; Rădulescu, G. A., Petre, I., *Uleiuri și ungerea autovehiculelor*, Ed. tehnică, București, 1973; Rădulescu, G. A., Ilea, M., *Fizicochimia și tehnologia uleiurilor lubrifiante*, Ed. Tehnică, București, 1982; Schilling, A., *Motor Oils and Engine Lubrication*, Scientific Publ., Broseley, Shropshire, G.B., 1968; Wilson, I. C., *The process of Selection of Additives and Formulation of Lubricants for Different Uses*, 2nd Symposium on Arab and International Lubricating Oil Industry, Wahran-Al-Jazair, iunie 1981; Romanian Institute of Research, *Development and Design for Oil Refineries* (Prospect), Ploiești — Romania, 1979.

ADITIVITATEA PROPRIETĂȚILOR PRODUSELOR PETROLIERE. Produsele petroliere comerciale se prepară prin amestecarea fracțiunilor de hidrocarburi obținute în instalațiile de prelucrare a țițeiului. Pentru a obține caracteristicile fizico-chimice dorite, este necesar să se cunoască relația de aditivitate pentru fiecare proprietate definită în standardele de calitate. În unele cazuri, produsele petroliere pot fi considerate ca amestecuri ideale de hidrocarburi lichide, ale căror proprietăți se pot calcula din cele ale componenților, cu ajutorul relațiilor de aditivitate cunoscute. Astfel, densitatea relativă este aditivă cu fracțiunile în volume ale componenților, iar presiunea de vapori este aditivă cu fracțiunile molare ale componenților. Proprietățile extensive, cum ar fi conținutul în sulf ș.a., sînt aditive cu fracțiunile în greutate ale componenților. Majoritatea caracteristicilor tehnice ale produselor petroliere nu sînt însă aditive linear și pentru fiecare caz în parte s-au elaborat relații de aditivitate empirice. Dintre caracteristicile de distilație, punctele reale de fierbere sînt aditive cu fracțiunile în volume, dar curbele de distilare STAS și curba de vaporizare la echilibru nu sînt aditive, însă există metode de calcul pentru estimarea acestor curbe la amestecuri. Punctul de inflamabilitate în general nu este aditiv, dar la amestecuri de uleiuri se folosește relația empirică:

$$T = c \Sigma x_i / 10^{T_i/100}$$

unde: T este punctul de inflamabilitate al amestecului; T_i — punctul de inflamabilitate al componentului i; x_i — fracțiunea în volume a componentului i, iar c — o constantă. Cifra

octanică a amestecurilor de benzine este aditivă cu fracțiunile în volume ale componenților, dar numai în cazul cînd componenții au aceeași proveniență. În cazul cînd benzinele au proveniențe diferite, cifra octanică se calculează separat pentru amestecuri binare, folosind ecuația :

$$N = x_1 C N_1 + x_2 N_2$$

unde : x_1 — fracțiunea în volume a componentului cu cifra octanică mai mare ; N_1 — cifra octanică corespunzătoare ; C — o constantă, iar indicele subscris 2 se referă la cel de-al doilea component. Viscozitatea amestecurilor de produse petroliere se calculează cu ecuația Kendall-Monroe :

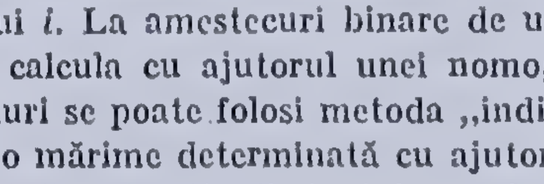
$$v^{1/3} = \Sigma\, v_i^{1/3}\, x_i$$

în care : v — viscozitatea absolută a amestecului ; v_i — viscozitatea absolută a componentului i ; x_i — fracțiunea molară a componentului i. La amestecuri binare de uleiuri, viscozitatea se poate calcula cu ajutorul unei nomograme ASTM. Tot pentru uleiuri se poate folosi metoda „indicelui de amestec", care este o mărime determinată cu ajutorul unui grafic și care este aditivă cu fracțiunile în volume ale componenților unui amestec multicomponent. Indicele Diesel al motorinelor este o proprietate aditivă cu fracțiunile în volume ale componenților. Cifra cetanică este aditivă cu fracțiunile în volume ale componenților, dacă aceștia sînt de aceeași proveniență, și în lipsa aditivilor pentru micșorarea întîrzierii la aprindere. Culoarea nu este o proprietate aditivă și nu se cunosc metode de estimare a culorii amestecurilor. Cifra de coce Conradson este aditivă cu fracțiunile în greutate ale componenților. Penetrația bitumurilor nu este aditivă linear. De regulă, penetrația unui amestec binar este mai mică decît cea calculată din aditivitate liniară.

ADN (ACID DESOXIRIBONUCLEIC) v. **NUCLEOTIDE și NUCLEOZIDE.**

ADP (ACID ADENOSIN-5-DIFOSFORIC) v. **NUCLEOTIDE ȘI NUCLEOZIDE.**

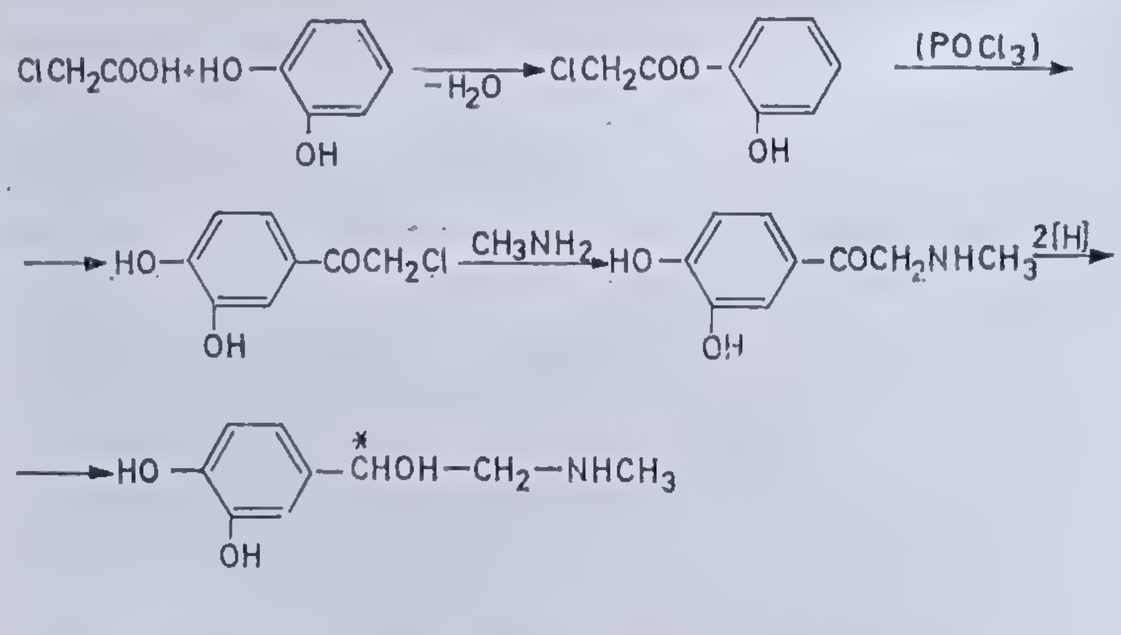
ADRENALINĂ (epinefrină) (alcool 3,4-dihidroxi-α-(metilaminometil)-benzilic),



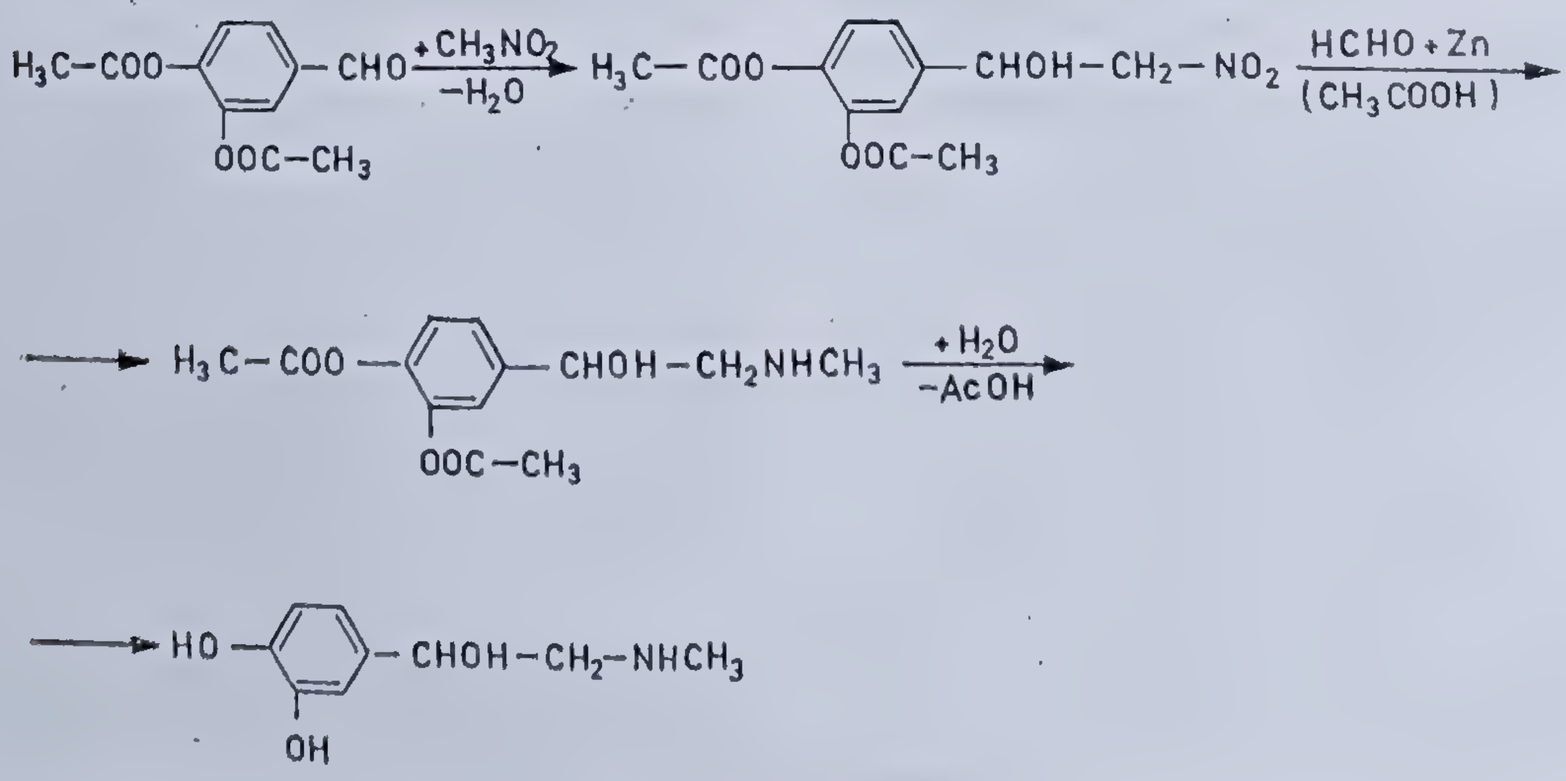
substanță cristalină, incoloră, inodoră, cu gust amar, care prin expunere la aer capătă treptat o culoare roz sau brun deschis. Masa mol. = 183, p.t. 211—212°, $[\alpha]_D$ — 50,5°. Cristalizează din soluție apoasă sub formă de plăci, prisme sau ace, în funcție de condițiile de precipitare. Solubilitatea în apă la 20° 1p/3000 p, în alcool la 25° 1p/200p ; insolubilă în eter și cloroform.

A. este primul hormon obținut sub formă cristalină. Abel a izolat în 1897 monobenzoil derivatul și a propus denumirea de epinefrină (din limba greacă *epi* = pe, deasupra, și *nephros* = rinichi). Denumirea de **a.** a fost dată de Takamine, care a izolat baza liberă în stare cristalină în 1900. **A.** naturală este levogiră.

Sinteza **a.** a fost făcută de Stolz în 1904, plecînd de la pirocatechol și clorura acidului cloracetic, în prezență de oxiclorură de fosfor. În prima fază se formează monoesterul pirocatecholului, care în prezența oxiclorurii de fosfor suferă transpoziția Fries și formează 3,4-dihidroxi-α-cloroacetofenona ; aceasta se condensează cu metilamina și formează adrenalona, care prin reducere cu amalgam de aluminiu sau catalitic formează *d,l*-adrenalina.



O altă metodă de sinteză propusă de Nagai în 1917 pleacă de la diacetatul de protocatecholaldehidă pe care îl tratează cu nitrometan, rezultînd 1-(3,4-diacetoxifenil)-2-nitroetanol ; acesta este în continuare redus cu zinc și formaldehidă în soluție de acid acetic, formîndu-se 1-(3,4-diacetoxifenil)-2-metilaminoetanol, care prin hidroliză conduce la **a.** racemică.

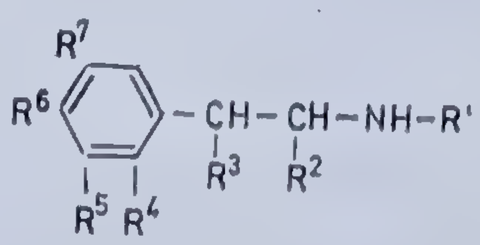


A. racemică obținută prin sinteză se rezolvă prin tratare cu acid (+)tartric. Izomerul dextrogir are o acțiune fiziologică de 15 ori mai redusă decît cel natural, levogir. Izomerul dextrogir se racemizează însă ușor prin încălzire și amestecul racemic rezultat poate fi supus din nou rezoluției, ceea ce mărește randamentul global de (—) **a.**

A. are caracter amfoter. Se oxidează ușor cu oxigenul din aer, atît în stare solidă, cît mai ales în soluție alcalină, în special în prezența fierului care promotează oxidarea.

A. manifestă proprietăți adrenergice și se utilizează în terapeutică ca vasoconstrictor, hiperglicemiant, stimulator al mușchiului cardiac, bronhodilatator.

În urma observației lui Ahlquist (1948), există două tipuri de receptori adrenotropi : alfa și beta, în funcție de acțiunea catecolaminelor. S-au stabilit diverse efecte ale stimulării receptorilor alfa și beta adrenotropi, în diverse organe (V. Dobrescu 1981) care stau la baza utilizării terapeutice a adrenergicelor. **A.** sînt substanțe chimice care reproduc efectele substanțelor tip : adrenalina și noradrenalina. Ele se pot categorisi în alfa-**a.**, care stimulează selectiv receptorii alfa-adrenotropi, și beta-**a.**, care stimulează selectiv receptorii beta-adrenotropi. Predominant alfa-**a.** sînt : noradrenalina, fenilefrina, nafazolina. Predominant beta-**a.** sînt : izoprenelină, orciprenalină, bametan, isoxsuprină. Alfa- și beta- adrenergice



Denumirea	1	2	R 3	4	5	6	7
Adrenalină	CH_3	H	OH	H	OH	OH	H
Noradrenalină	H	H	OH	H	OH	OH	H
Epinină	CH_3	H	H	H	OH	OH	H
Dopamină	H	H	H	H	OH	OH	H
Norefrină	H	CH_3	OH	H	OH	OH	H
Etilnorepinefrină	H	$CH_2—CH_3$	OH	H	OH	OH	H
Isoprenalină	$CH(CH_3)_2$	H	OH	H	OH	OH	H
Metaproterenol	$CH(CH_3)_2$	H	OH	H	OH	H	OH
Terbutalină	$C(CH_3)_3$	H	OH	H	OH	H	H
Metaraminol	H	CH_3	OH	H	OH	H	H
Fenilefrină	CH_3	H	OH	H	OH	H	H
Tiramină	H	H	H	H	H	OH	H
Amfetamină	H	CH_3	H	H	H	H	H
Metamfetamină	CH_3	CH_3	H	H	H	H	H
Benzamfetamină	$CH_3—NH—CH_2Ph$	CH_3	H	H	H	H	H
Hidroxiamfetamină	H	CH_3	H	H	H	OH	H
Metoxifenamină	CH_3	CH_3	H	OCH_3	H	H	H
Metoxamină	H	CH_3	OH	OCH_3	H	H	OCH_3
Efedrină	CH_3	CH_3	OH	H	H	H	H
Mefentermină	CH_3	$CH_3—C—CH_3$	H	H	H	H	H
Clorfentermină	H	$CH_3—C—CH_3$	H	H	H	Cl	H
Fenfluramină	C_2H_5	CH_3	H	H	CF_3	H	H
Bametan	$(CH_2)_3—CH_3$	H	OH	H	H	OH	H
Isoxsuprină	$CH_3—CH—CH_2—O—Ph$	OH	OH	H	H	OH	H
Salbutamol	$C(CH_3)_3$	OH	OH	H	H	OH	CH_2OH

Fig. 1. Adrenergice derivate de la feniletilamină

ADRENERGICE, substanțe chimice care determină vasoconstricție la nivelul mușchilor netezi, reproducînd efectele stimulării fibrelor adrenergice (simpatice). Sistemul adrenergic, alături de cel colinergic, face parte din sistemul nervos vegetativ, parte integrantă din sistemul nervos central, care coordonează funcțiile vitale ale organismului (respirație, circulație, digestie, temperatură, metabolism și unele secreții interne-endocrine). Cele două sisteme, integrate și ierarhizate în sistemul nervos central, sînt interdependente, acționînd bifazic, interstimulent (Danielopolu, 1884—1955). Acțiunea sistemului nervos vegetativ se produce prin mecanisme neurohormonale, eliberatoare de mediatori chimici, adrenalină și noradrenalină pentru sistemul adrenergic și acetilcolină pentru sistemul colinergic. Adrenalina și noradrenalina, neurohormonii sistemului adrenergic, denumite și catecolamine, sînt produse de glandele suprarenale (medulară). Neurohormonii (catecolaminele) acționează prin intermediul receptorilor adrenergici de la nivelul mușchilor netezi, mușchiului cardiac și al glandelor secretorii, determinînd vasoconstricție, stimularea mușchiului cardiac și hiperglicemie. sînt : adrenalina, efedrina, amfetamina. Din punct de vedere chimic adrenergicele sînt derivate de la beta-feniletilamină (v. figura).

ADRENOLITICE, substanțe chimice care împiedică unele efecte ale stimulării nervilor adrenergici (simpatici) și unele acțiuni determinate de substanțele adrenergice.

Mecanismul de acțiune al **a.** constă în două tipuri de efecte, blocarea receptorilor adrenotropi și influențarea mediatorilor chimici (adrenalina și noradrenalina). Din acest punct de vedere se disting două feluri de **a.** : blocante adrenergice (**a.** propriu-zise) și antiadrenergice (reserpina, guanetidina, bretilium), prin golirea depozitelor de catecolamine și metildopa prin împiedicarea sintezei catecolaminelor. Acțiunea **a.** se exercită asupra celor două tipuri de receptori, alfa și beta (v. *Adrenergice*), afectarea unora sau altora variind de la o substanță la alta. Din acest punct de vedere adrenoliticele se pot împărți în alfa-adrenolitice (blocante alfa-adrenergice) care blochează specific receptorii alfa-adrenotropi și beta-adrenolitice (blocante beta adrenergice-beta blocante) care blochează selectiv receptorii beta-adrenotropi.

Din punct de vedere terapeutic, alfa-**a.** se folosesc pentru efectele adrenolitice centrale (alcaloizii din Secară cornută) sau periferice (Tolazolin, Dibenamin). Beta-blocantele constituie un grup separat de substanţe, care s-au făcut cunoscute în tratamentul afecţiunilor cardiace (tulburări de ritm). Antiadrenergicele prezintă efecte psihotrope şi hipotensive şi vor fi arătate la capitolele respective.

Din punct de vedere chimic, alfa-**a.** propriu-zise sînt alcaloizii Secarei cornute şi derivaţii lor, derivaţi de betahaloalchilamine, derivaţi de benzodioxani, derivaţi de dibenzazepine, derivaţi de imidazolină (fig. 1, 2, 3, 4, 5). Structura chimică a beta-**a.** prezintă analogii cu substanţa adrenergică tip a beta-receptorilor, izoprenalina. Prima substanţă beta-**a.** (beta-blocantă) a fost dicloroizoproterenol (Powel şi Slater, 1958) care a contribuit la elucidarea efectelor beta-receptorilor şi a condus la obţinerea de compuşi mult mai activi folosiţi în terapeutică

V. şi *Adrenalină, Adrenergice, Noradrenalină, Simpatolitice.*

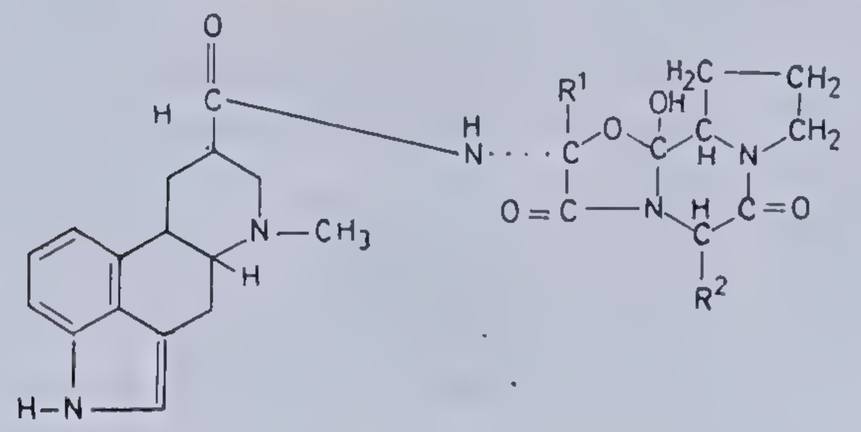


Fig. 1. Alfa-adrenolitice : alcaloizii din Secară cornută

	R^1	R^2
Ergotamină	CH_3	CH_2Ph
Ergonosină	CH_3	$CH_2CH(CH_3)_2$
Ergocristină	$CH(CH_3)_2$	CH_2Ph
Ergocriptină	$CH(CH_3)_2$	$CH_2CH(CH_3)_2$
Ergocornină	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$

Ergotoxina este un amestec de ergocristină ergocriptină-ergocornină

Dibenamin

$$(PhCH_2)_2NCH_2CH_2Cl$$

Fenoxibenzamină

$$PhOCH_2CHMe\diagdown \quad PhCH_2\diagup N-CH_2CH_2Cl$$

Fig. 2. Alfa-adrenolitice derivate de la beta-haloalchilamine

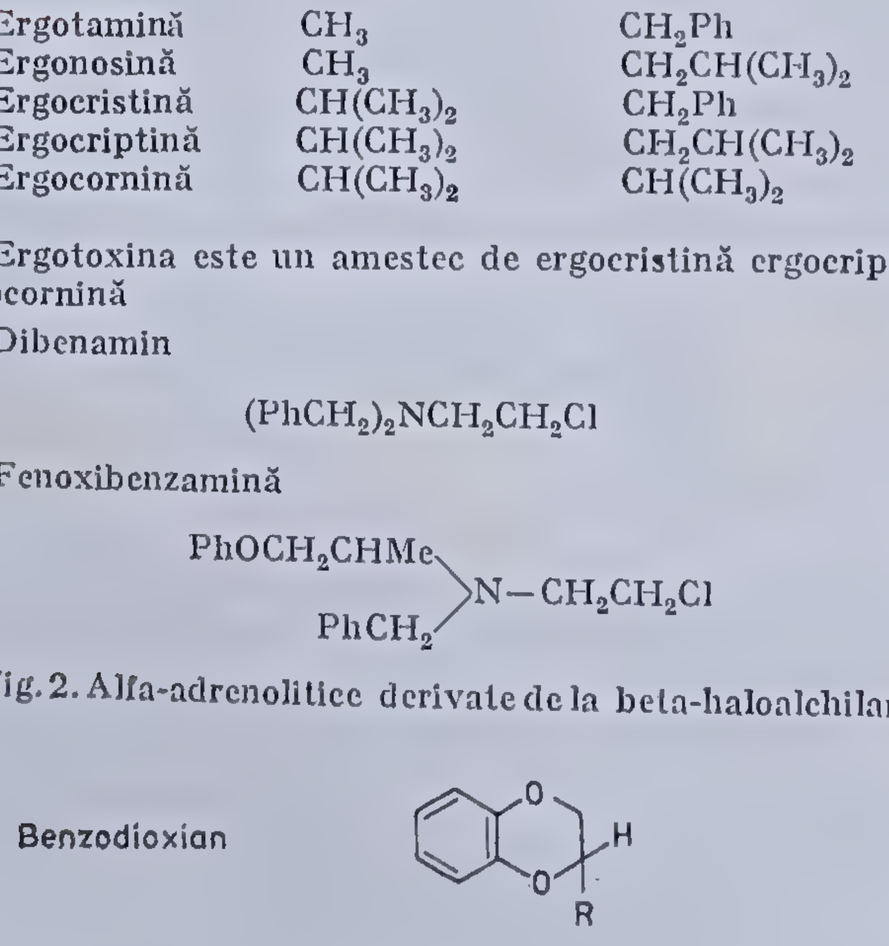


Fig. 3. Alfa-adrenolitice derivate de la benzodioxani

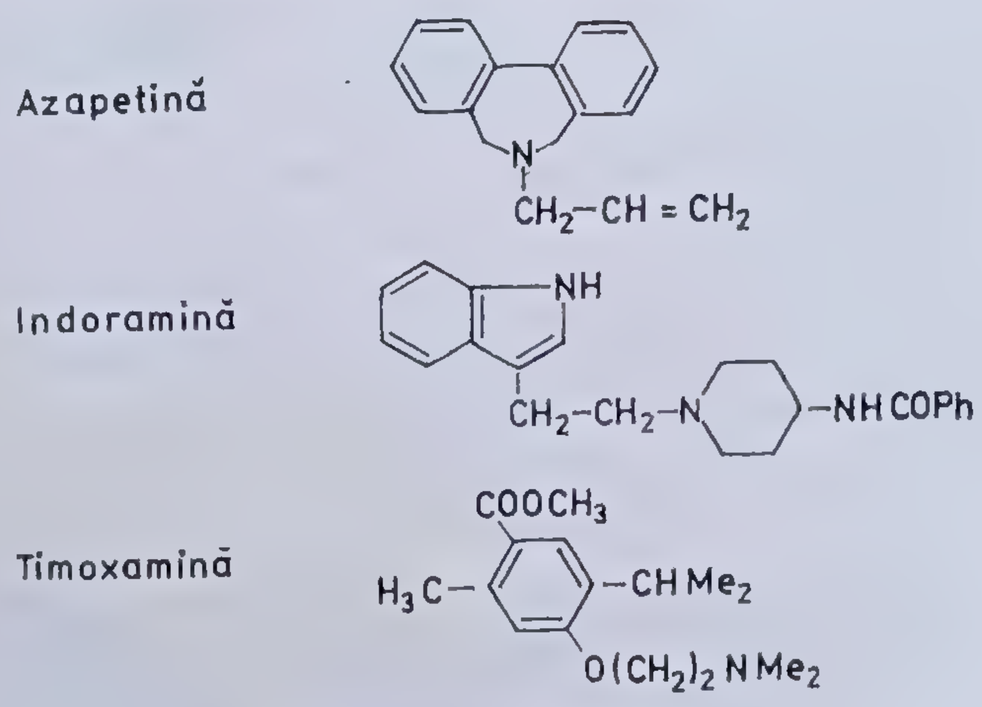


Fig. 4. Alfa-adrenolitice diverse

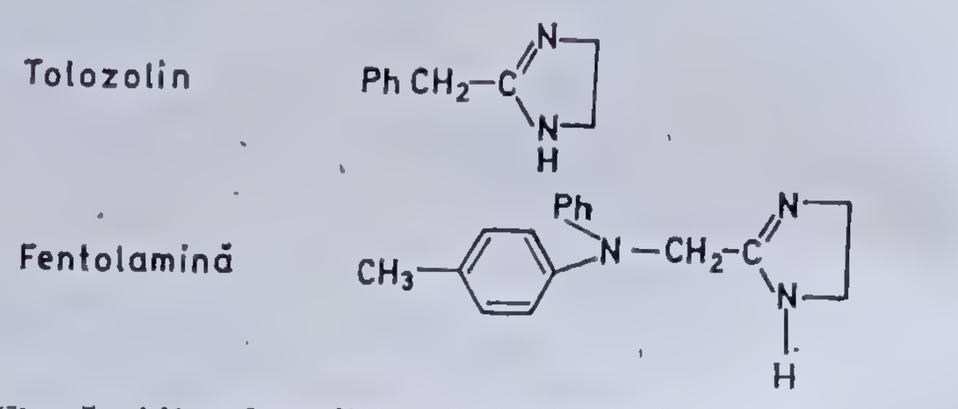


Fig. 5. Alfa-adrenolitice derivate de la imidazoline

$$R^2 - Me_2C-NH-CH_2-CHOH-R^1$$

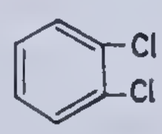
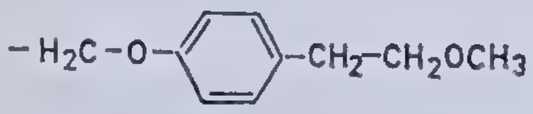
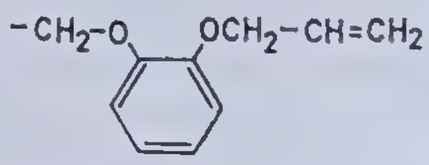
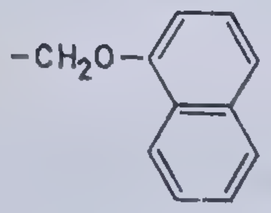
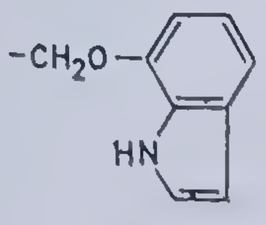
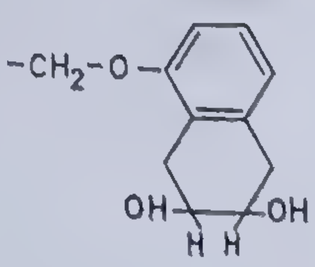
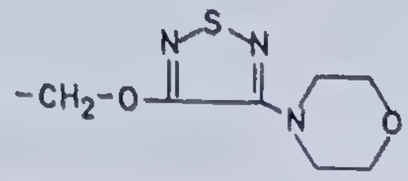
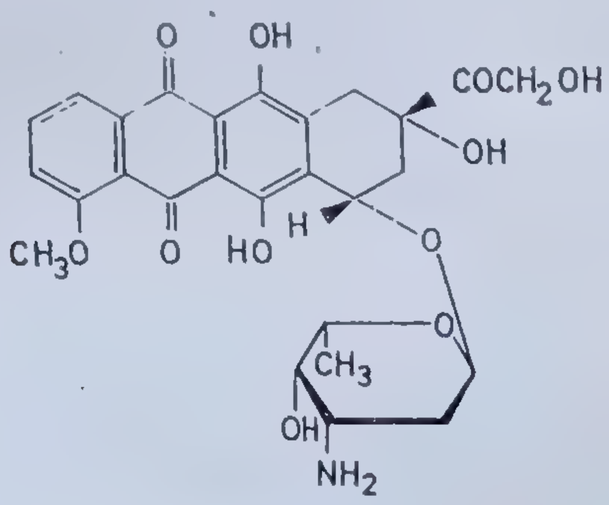
	R^1	R^2
Diclorôizoproterenol		H
Metoprolol		H
Oxiprenolol		H
Propranolol		H
Pindolol		H
Nadolol		CH_3
Timolol		CH_3

Fig. 6. Beta-adrenolitice derivate de la izoproterenol

ADRIAMICINĂ, $C_{27}H_{29}NO_{11}$ (Doxorubicin, 14-Hidroxidaunomicin), antibiotic citotoxic din grupa antraciclinelor, masa mol. 543,5, pulbere roșietică, solubilă în apă. Prin hidroliză acidă se obține adriamicinona de culoare roșie, insolubilă în apă, și daunosamina, solubilă în apă, și cu proprietăți reducătoare. **A.** se izolează din culturile de *Streptomyces peucetius var. caesius*. **A.** manifestă activitate antitumorală, intercalîndu-se între secvențele nucleotidelor de ADN și afectînd astfel ADN-polimeraza. **A.** manifestă toxicitate clinică. Pentru evitarea apariției cardio-toxicității „doza maximă cumulativă" în utilizarea a. ca agent singular este de 550 mg/m². Se utilizează în tratamentul leucemiei și al neoplasmelor incluzînd sarcom, neuroblastom, tumoare Wilms.
Bibl.: Cionga E. și Avram, L. *Medicamente chimioterapeutice*. Edit. Dacia, Cluj-Napoca, 1978.



Adriamicină

ADSORBANȚI, materiale solide cu suprafață specifică mare, capabile să rețină prin adsorbție alte materiale (fluide sau particule solide). Proprietățile cerute unui material adsorbant sînt:
1) suprafața specifică mare (**a.** sînt materiale foarte poroase); ea se determină experimental (v. BET);
2) selectivitate ridicată pentru substanța care face obiectul adsorbției;
3) viteza de adsorbție ridicată;
4) viteza de desorbție ridicată și fără să implice condiții de lucru (temperatură, presiune) deosebite;
5) reținerea reziduală (după desorbție) scăzută a substanței absorbite, în cazul în care **a.** este refolosit;
6) rezistența mecanică corespunzătoare.

Mărimile ce caracterizează un **a.** sînt:
1) dimensiunea particulelor; granulometria;
2) porozitatea, χ, exprimată în procente și determinată experimental (v. *Porozitate*), definește fracția porilor din volumul aparent al solidului (granulei);
3) fracția de goluri, ε, a stratului de **a.** se determină experimental sau se calculează dacă granulele de **a.** au o geometrie simplă și uniformă (v. *Fracție de goluri*);
4) densitatea în vrac, ρ_v;
5) densitatea particulei, ρ_p legată de ρ_v prin relația:

$$\rho_p(1 - \varepsilon) = \rho_v \qquad (1)$$

6) densitatea cristalină a solidului ρ_s, legată de ρ_p prin relația:

$$\rho_p = \rho_s(1 - \chi) \qquad (2)$$

7) densitatea materialului umezit ρ_u legată de densitatea ρ_l a lichidului umidificator prin relația $\rho_u = \rho_p + \chi\rho_l$
8) distribuția dimensiunii porilor, determinată experimental (v. *Pori*). O valoare orientativă pentru dimensiunea medie a razei porilor, în funcție de suprafața lor specifică σ este dată de relația:

$$\bar{r} = \frac{k\ \chi}{\rho_p\ \sigma} \qquad (3)$$

valoarea constantei k este aprox. 3 pentru majoritatea **a.** Tabelul 1 conține principalele proprietăți ale unor **a.** de uz practic. Alegerea unui **a.**, pe lîngă proprietățile sale enumerate, este dictată de costul său. Ca o alternativă la folosirea unor **a.** eficienți dar scumpi se sugerează:
1) realizarea unei adsorbții preliminare pe un **a.** mai ieftin și finalizarea operației pe **a.** scump.
2) îndepărtarea din fluidul supus adsorbției a acelor componenți ce pot influența capacitatea de adsorbție a **a.** (de exemplu, îndepărtarea vaporilor de apă din gazele ce conțin solvenți, printr-o uscare prealabilă pe un **a.** ieftin,

Tabelul 1

Principalele proprietăți ale unor materiale adsorbante

Material adsorbant	Densitatea în vrac a materialului uscat kg/m³	Porozitate %	Dimensiuni medii de pori Å	Suprafața specifică m²/g	Capacitatea de adsorbție a materialului uscat g/g
Alumină	780	20—30	40	230	0,15 apă la 60% umiditate relativă
Alumină impregnată cu clorură de calciu	910	30	45	200	0,20 apă la 60% umiditate relativă
Alumină catalitică	750	60	45	280—300	
Silicagel	650—830	35—50	30—40	300—900	0,5 apă la 100% umiditate relativă
Aluminosilicați	650—850	40—50	5	600—700	0,22 apă la 100% umiditate relativă
Cărbune activ	450—550	50—60	18—30	800—1600	0,4—0,5 cloropicrină
Polistiren	320—600	40—50	50—100	300—750	
Celuloză				30 000	
Esteri acrilici	670	50	80—200	140—150	

alumină sau silicagel; reținerea particulelor coloidale din lichidul supus adsorbției de asemenea printr-o fază preliminară, folosind un a. ieftin).

ADSORBER v. ADSORBȚIE.

ADSORBȚIA RADIOIZOTOPILOR. Radioizotopii, în procesul de prelucrare chimică a țintelor iradiate cu neutroni sau particule încărcate, se află în concentrație chimică foarte mică (microconcentrație). În acest caz, radioizotopii pot să se acumuleze, în concentrație mult mai mare decît cea din soluția inițială, pe suprafața solidă sau lichidă a unui component din sistemul respectiv, datorită fenomenului de *adsorbție*. Adsorbția radioizotopilor, privită sub aspect aplicativ, are o importanță deosebită în procesul chimic de separare și purificare (îmbogățire) a radioizotopilor, dat fiind că, o parte însemnată a acestora se poate pierde prin adsorbție pe pereții vaselor de reacție (sticlă), sau adsorbția poate fi folosită ca metodă de separare.

Se disting două tipuri de adsorbție a elementelor radioactive: moleculară și ionică. Adsorbția moleculară are loc pe adsorbanți moleculari denumiți în practica curentă „site moleculare" și se realizează prin forțe Van der Waals. Adsorbția moleculară este aplicată cu preponderență în scopul separării compușilor radioactivi în stare gazoasă (cromatografia gaz-lichid sau în fază gazoasă) și urmează legea de adsorbție conform ecuațiilor Langmuir și Freundlich. Adsorbția ionică are loc pe adsorbanți constituiți din: precipitate cristaline, precipitate voluminoase de tipul hidroxizilor, silicagel, gel de alumină și silicat, suspensii, particule coloidale, cărbune activ, schimbători de ioni, materiale celulozice— hîrtia de filtru etc. În general, numai adsorbția de schimb ionic se supune legii acțiunii maselor.

Rezultatele primelor lucrări experimentale privind adsorbția radioizotopilor pe suprafețele cristalelor ionice efectuate de Fajans și Paneth au permis să se stabilească regula următoare: „un element radioactiv care se află în soluție sub formă de cationi se va adsorbi pe un precipitat oarecare, cu atît mai puternic cu cît compusul chimic nou format dintre cationul elementului respectiv și anionul precipitatului este mai slab solubil". Această regulă este confirmată de adsorbția multor elemente radioactive naturale. Ulterior, în baza cercetărilor efectuate în perioada anilor 1913—1926, Hahn, ținînd seama de formarea pe suprafețele cristalelor aflate în soluție a unui strat dublu de sarcini electrice, a extins cele arătate mai sus și a formulat legea „*un element radioactiv se va adsorbi pe cristale polarizate (ionice), dacă suprafața cristalului posedă o sarcină de semn contrar sarcinii ionului elementului radioactiv. Adsorbția are loc cu atît mai puternic, cu cît compusul chimic al elementului radioactiv format cu ionul de semn contrar din rețeaua cristalină este mai puțin solubil sau disociat*".

Atît formularea Fajans—Paneth cît și cea a lui Hahn nu au putut încadra toate cazurile de adsorbție experimentate pînă la acea vreme, trăgînd concluzia că *adsorbția radioizotopilor pe cristale ionice este un proces complex*. S-a constatat că asupra cazurilor în care nu se respectă legea Hahn de adsorbție acționează și alți factori care pînă atunci nu au fost luați în considerație. Astfel, asupra gradului de adsorbție influențează viteza de formare a precipitatului, de care depinde mărimea suprafeței de adsorbție și, în final, viteza cu care se stabilește echilibrul dintre precipitat și suprafața fazei solide. Pentru exemplu, considerăm sistemul format din precipitatul cristalin AgI și soluția de KI. În preajma suprafeței cristalelor de AgI se formează un dublu strat electric, care conține, în imediata apropiere a suprafeței cristaline, un substrat ionic de difuzie în care predomină ionii I^-, rezultați din disocierea iodurii de potasiu, iar în substratul exterior (mai îndepărtat de suprafața cristalelor) predomină ionii de K^+. În cazul cînd în soluție se află disociat $AgNO_3$ în concentrație foarte mică, în substratul interior se concentrează pe suprafața cristalelor de AgI, ionii Ag^+, iar în cel exterior ionii NO_3^-. Judecînd după caracterul complex al procesului de adsorbție, cercetările contemporane au stabilit că, atunci cînd din soluție difuzează ionii micro- și macrocomponentelor spre suprafața cristalelor în substratul interior, mecanismul de adsorbție predominant este cel de formare de potențial. Sarcinile pozitive din interiorul (sau de la partea superioară) a suprafeței cristalelor ionice de KI exercită o atracție electrostatică a ionilor cu sarcină negativă.

Cînd microelementul (sau macroelementul) trece fie în substratul exterior fie în cel interior, printr-un schimb de ioni, adsorbția se numește de „schimb ionic". După clasificarea dată de Ratner, adsorbția ionilor în substratul interior se numește „primară", iar cea din stratul exterior „secundară". Conform mecanismului de *adsorbție cu formare de potențial*, cantitatea (N_a) a ionilor de macrocomponent adsorbiți în condițiile de potențial și concentrație constante este în dependență liniară cu logaritmul concentrației acestor ioni din soluție:

$$N_a = \frac{C(P_0 - P_d)}{ZF} + \frac{GRT}{Z^2F^2} \ln c \qquad (1)$$

sau, în formă simplă,

$$N_a = A + B \ln c \qquad (2)$$

în care: P_0 este saltul de potențial în soluția având o activitate termodinamică egală cu 1; Z — sarcina ionilor; F — numărul Faraday; P_d — saltul de potențial datorită adsorbției moleculelor dipolare ale solventului; A și B — constante; c — concentrația ionilor precipitatului cristalin în soluție; C — capacitatea electrică a stratului dublu; R — constanta gazelor, T — temperatura. În cazul prezenței în soluție a unei substanțe izomorfe, în ecuația (2), ultimul termen va include logaritmul sumei concentrațiilor și coeficientul de cristalizare a ionilor izomorfi.

În ceea ce privește adsorbția ionilor izomorfi din soluție pe suprafața precipitatelor în stratul interior (adsorbție primară de schimb), conform legii lui Hlopin, aceasta se exprimă prin relația:

$$\frac{N_P^*}{N_P} = D\frac{N^*}{N_S} \qquad (3)$$

unde N^* este numărul de atomi izomorfi ai microcomponentului, iar N — numărul total al atomilor elementului respectiv în soluția (S) și pe suprafața precipitatului (P), D — coeficientul de cristalizare.

Făcînd unele adnotații ale termenilor din relația (3), notînd cu x cantitatea de microcomponent adsorbit pe suprafața precipitatului (ioni—gram) și cu $x_0 - x$ cantitatea acelușiași microcomponent în soluție (ioni-gram), se obține relația:

$$\frac{x}{x_0 - x} = D\frac{mS_0}{\sigma c V} \qquad (4)$$

unde m este masa adsorbantului, S_0 — suprafața unui gram de adsorbant, σ—suprafața ocupată de 1 ion-gram, c — concentrația molară a macrocomponentului în soluție, V — volumul soluției; $\frac{mS_0}{\sigma}$ este numărul de ioni-gram adsorbiți pe suprafața precipitatului.

Prin trecerea de la exprimarea concentrației microcomponentului din ioni-gram în moli, relația (4) devine:

$$N = \frac{Dc'}{\sigma c} = Ac', \qquad (5)$$

unde c' este concentrația microelementului în soluție și care ne arată că, *cantitatea de microcomponent adsorbit din soluția de o anumită compoziție și de concentrație constantă a macro-*

componentului este proporțională cu concentrația microcomponentului.

Adsorbția ionilor în substratul exterior are loc pentru acei ioni care au o sarcină de semn contrar față de cel al sarcinii suprafeței adsorbantului. Între ionii microelementului adsorbiți pe suprafața precipitatului și cei ai aceluiași microelement aflați în soluție se stabilește un echilibru. Ionii microelementului $A^{z_0^+}$ care se află în substratul exterior intră în reacții de schimb cu alți ioni de aceeași sarcină, $B_1^{z_1^+}$, $B_2^{z_2^+}$ etc., conform ecuației :

$$Z_1 A_{ex}^{z_0} + Z_0 B_{1S}^{z_1} \rightleftarrows Z_1 A_S^{z_0} + Z_0 B_{1ex}^{z_1} \qquad (6)$$

indicii ex înseamnă substratul exterior, s — în soluție, z — sarcina ionilor. Fracția adsorbită se poate calcula din suma concentrației ionilor, cu ajutorul relației :

$$\frac{x}{x_0 - x} = \frac{S_0 \Delta V}{c_0 V} \qquad (7)$$

în care produsul $S_0 \Delta V$ și $c_0 V$ reprezintă cantitatea de microcomponent (element radioactiv) în substratul exterior și respectiv în soluție. Restructurînd relația (7) și ținînd seama de ecuația (6) de echilibru, obținem relația generală :

$$\frac{x}{x_0 - x} = K A^{z_0} \qquad (8)$$

din care se poate trage concluzia că : *fracția de microelement adsorbită variază exponențial cu sarcina ionului adsorbit dacă compoziția soluției rămîne constantă.*

Ținînd seama de adsorbția prin formare de potențial (molecule dipolare), fracția absorbită este calculată cu ajutorul relației :

$$\left(\frac{x}{x_0 - x}\right)^{1/z_0} = A \pm B \ln c \qquad (9)$$

care ne arată că fracția adsorbită este descrisă de o funcție liniară a logaritmului concentrației c a ionilor din soluție, ce duc la formarea de potențial, și care determină adsorbția ; A și B sînt constante.

Una din aplicațiile practice mai importante ale adsorbției, descrisă mai sus, este aceea de metodă industrială pentru purificarea de produșii de fisiune a materialelor de combustibil nuclear iradiat. În calitate de adsorbant se utilizează precipitatul de MnO_2, pe care se adsorb cu prioritate o serie de produși de fisiune ca ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{129}Te etc., din soluții acide de HNO_3.

Bibl. : Starik, I. E., *Osnovy Radiokhimii*, Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, Moskva, 1960 ; Nasmeianov, An. N., *Radiokhimya*, Izdatelstvo Khimiya, Moskva, 1972.

ADSORBȚIE, fenomen de modificare a concentrației la limita de separare între două faze. **A.** are o foarte largă răspîndire în procese din natură și din tehnică. După natura interacțiilor care intervin între moleculele adsorbentului (1) și cele ale substanței adsorbite (2) se disting **a.** fizică, mijlocită de forțe intermoleculare (de tip van der Waals) (I) și chemisorbția, rezultat al unor reacții chimice (II). Fără a se putea trasa o delimitare categorică între ele, cele două tipuri de **a.** se pot diferenția (în special în cazul, cel mai bine studiat, al **a.** gazelor de către solide), pe baza următoarelor criterii : (I) are loc la temperaturi mai joase decît cea de fierbere a substanței (2). Cantitatea de substanță adsorbită crește (I) sau scade (II) cu micșorarea temperaturii. (I) nu necesită energie de activare, (II) prezintă energii de activare comparabile cu cele ale reacțiilor chimice. Efectele termice care însoțesc a. se înscriu într-un interval de la cîțiva $kJ \cdot mol^{-1}$ (I) la valori pînă la cîteva zeci de $kJ \cdot mol^{-1}$(II). Forțele intermoleculare acționînd la distanțe apreciabil mai mari decît cele chimice, (II) conduce la saturare în cazul acoperirii suprafeței cu un strat monomolecular, restricție care nu intervine în cazul (I), cu formarea de straturi polimoleculare suprapuse. Proprietăți ale lui (I) dependente de concentrația purtătorilor de sarcină precum conductibilitatea electrică, susceptibilitatea magnetică, tensiunea Hall, forța termoelectromotoare ș.a., se modifică numai în cazul (II). Schimbarea lucrului de extracție al electronului din (1) permite distincția între (I) și (II), la fel cu deplasarea frecvențelor de vibrație (I) sau apariția de benzi noi (II) în spectrul lui (2) sau/și a lui (1). (I) este reversibilă, (II) rapidă neactivată este ireversibilă dar (II) lentă activată este reversibilă.

A. se mai clasifică după numărul de straturi moleculare care acoperă suprafața, în **a.** monostrat (strat monomolecular) și **a.** în multistrat, deși se poate ca formarea multistratului să înceapă înainte de completarea monostratului. După gradul de localizare a moleculelor adsorbite, se distinge **a.** localizată [cu repartiția uniformă (omogenă) sau neuniformă (neomogenă)] și **a.** nelocalizată, iar după mobilitatea moleculelor adsorbite, **a.** se clasifică în mobilă și imobilă.

A. se exprimă cantitativ prin intermediul **a.** specifice $\chi = n_S/m$, în care n_S = nr. moli de gaz (2), iar m = masa (1), al concentrației superficiale $\Gamma = n_S/S$, în care S = suprafața totală (1), și al gradului de acoperire $\theta = \Gamma/\Gamma_\infty$, în care Γ_∞ = concentrația superficială corespunzătoare saturației suprafeței. Raportul $\chi/\Gamma = S/m = s$ reprezintă suprafața specifică (suprafața unității de masă (1)), iar θ reprezintă fracțiunea din suprafața (1) acoperită cu (2). Se mai exprimă **a.** și prin volumul de gaz adsorbit pe unitatea de masă (1). Ecuația generală a **a.** este $F(\chi, p, T) = 0$, $\Phi(\Gamma, p, T) = 0$ sau $\psi(\theta, p, T) = 0$. La temperatură constantă se obține izoterma de **a.** $\theta = \theta(p)$, la presiune constantă se obține izobara de **a.** $\theta = \theta(T)$ iar la cantitate de substanță adsorbită constantă se obține $p = p(T)$, izostera de **a.**

Izotermele de **a.**, $\theta = \theta(p)$ sau $V = V(p)$, se pot reduce la 5 tipuri principale, prezentate în fig. 1.

Izoterma de tip A, numită de tip Langmuir, caracterizează procese de **a.**, în care (1) este neporos sau cu micropori cu diametrul sub 25 Å, sînt singurele care pot fi obținute atît sub temperatura critică a (2) cît și peste aceasta, ele se

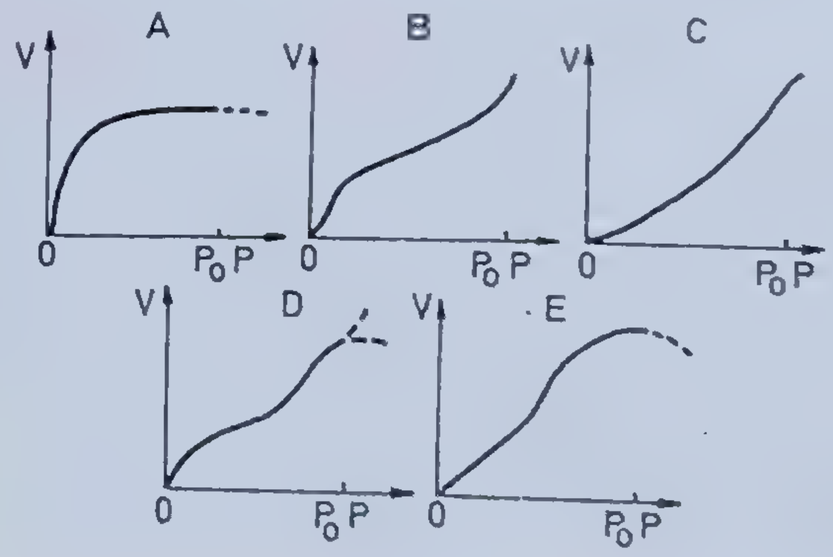


Fig. 1.

obțin atît în cazul (I) cît și (II) iar valoarea de saturație a **a.** descrie formarea stratului monomolecular. Celelalte izoterme corespund cazului (I), se obțin la temperaturi sub cea critică a (2), corespund la formarea unor straturi polimoleculare (B și, mai rar întîlnită, C) sau de condensare capilară (D și E).

I. Langmuir (1916) a elaborat un model cinetic al fenomenului de **a.**, obținînd expresia izotermei care, pentru un gaz singular, are forma analitică :

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$

în care b = coeficientul de adsorbție, o constantă pentru ambele (1) și (2), iar p = presiunea de echilibru a gazului (2) în contact cu suprafața (1). Ipotezele pentru obținerea acestei izoterme sînt : suprafața (1) are un număr finit de centri de **a.**, care nu se modifică în timpul **a.** ; suprafața (1) este omogenă, adică are centrii de **a.** echivalenți energetic și la fel de accesibili moleculelor (2), între care nu se manifestă interacții de natură să modifice caracterul și tăria legăturilor de **a.** Ipoteza lui Langmuir a fost generalizată pentru alte condiții : pentru **a.** disociativă a unei molecule (disociată în r fragmente) pe r centri superficiali se obține :

$$\theta = \frac{b^{1/r} p^{1/r}}{1 + b^{1/r} p^{1/r}}$$

iar pentru **a.** competitivă și nedisociativă a n substanțe (2), gradul de acoperire a suprafeței (1) cu substanța (2) (i) este :

$$\theta = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_{i=1}^{n} b_i p_i}$$

D. Ivanovic (1970) a stabilit o altă expresie a izotermei de **a.** în monostrat : $\theta = 1 - e^{-bp}$, în care b = constant.
A. de tip (I) se pot datora mai multor cauze și conduc la : **a.** în multistrat (strat polimolecular), condensare capilară etc. S. Brunauer, P. H. Emmett și E. T. Teller (1938) au elaborat un model al **a.** în multistrat, menținînd ipotezele lui Langmuir cu excepția limitării **a.** la monostrat. Izoterma respectivă, izoterma BET, are forma analitică

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c\frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right)\left(1 + (c-1)\frac{p}{p_0}\right)}$$

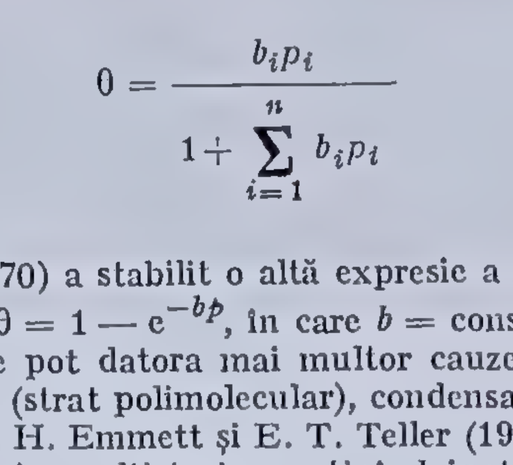


Fig. 2.

în care V = volumul total de gaz adsorbit, V_m = volumul de gaz (2) adsorbit în condițiile acoperirii suprafeței (1) cu un monostrat, p = presiunea gazului (2) în echilibru cu suprafața (1), p_0 = presiunea de saturare a gazului (2) la temperatura respectivă, c = constantă. Izotermele de tip *B* și, în condiții speciale, de tip C, sînt bine reprezentate de ecuația BET. Izotermele de tip D și E prezintă fenomenul de histerezis al **a.**, cu 2 ramuri (fig. 2), una corespunzînd **a.**, cealaltă desorbției în domeniul $\frac{p}{p_0} = 0{,}1 - 1$. Pentru $\frac{p}{p_0} < 0{,}1$ ecuația BET este corespunzătoare. La (1) cu pori avînd diametre între 25 și 200 Å, **a.** în multistrat este însoțită de condensarea capilară a substanței (2) în pori.
Izobarele de **a.** reprezintă dependența de temperatură a mărimilor Γ, χ, V, sau θ, din studiul lor punîndu-se în evidență diversele procese precum **a.** fizică (a) și chemosorbția (b) (fig. 3). În cadrul teoriei lui Langmuir, ținînd seama că **a.** este, în general, un proces exoterm, se ajunge la relația izobarei :

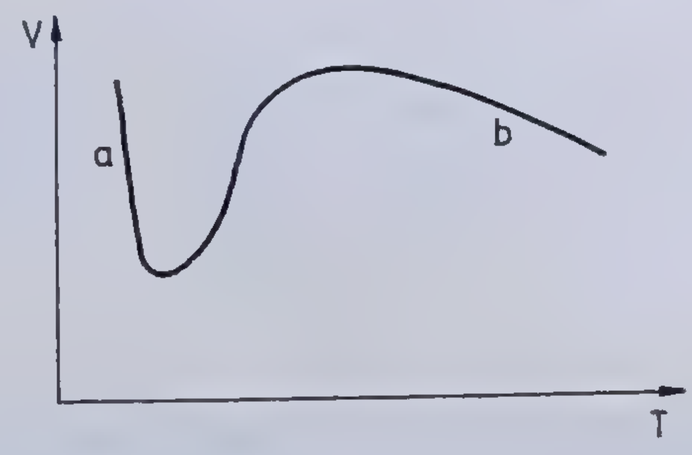


Fig. 3.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{b_0 p\, e^{\frac{Q_a}{RT}}}{1 + b_0 p\, e^{\frac{Q_a}{RT}}}$$

în care Q_a = căldura de **a.**, b_0 = constantă independentă de temperatură. La valori mici ale presiunii se obține $\ln V = \frac{Q_a}{RT} + \text{const.}$, relație care permite determinarea experimentală a căldurii de **a.** din valoarea pantei reprezentării lui V în funcție de $\frac{1}{T}$.

A. fizică și cele mai multe cazuri de chemosorbție se produc cu degajare de căldură ; **a.** fiind un fenomen spontan care are loc cu scăderea energiei libere a sistemului și cum moleculelor gazului adsorbit le lipsesc grade de libertate de translație și de rotație, entropia scade în urma **a.**, astfel încît din relația : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, rezultă $\Delta H < 0$, deci **a.** este un fenomen exoterm.
Căldura de **a.** se definește fie ca mărime diferențială, fie integrală și se determină fie direct, calorimetric, fie indirect, prin prelucrarea izosterelor și izobarelor de **a.** Au fost elaborate și metode de calcul a căldurii de chemosorbție considerînd că legăturile superficiale sînt fie covalente (cu o componentă ionică), fie ionice. Pauling a corelat proprietățile chemosorbtive ale metalelor tranziționale cu structura lor electronică. Legătura de chemosorbție a mai fost interpretată, în cadrul teoriei cîmpului liganzilor, apoi utilizînd modelul orbitalelor superficiale localizate și cel azonal. În cazul chemosorbției pe semiconductori a fost aplicată teoria stratului limită, presupunînd că are loc un transfer de electroni între semiconductor și molecula gazoasă, fapt pus în evidență prin variația conductibilității electrice a semiconductorului. Fenomenele de **a.** și de desorbție se produc în timp. În cazul suprafețelor omogene, cinetica **a.** de tip Langmuir conduce

la expresia vitezei de a.:

$$V_a = k_a P(1 - \theta)$$

iar gradul de acoperire depinde de timp conform relației:

$$\theta = 1 - e^{-k_a^* t}$$

în care $k_a^* = k_a P$. În cazul a. reversibile se obține relația vitezei de desorbție

$$V_d = k_d \theta$$

În cazul suprafețelor neomogene se pune în evidență un proces de chemosorbție rapidă urmat de un altul de chemosorbție lentă activată. Cinetica acestui din urmă proces este redată de ecuația Roghinski-Zeldovici-Elovici:

$$\frac{d\theta}{dt} = a\, e^{-x\theta}$$

sau de ecuația Bangham-Burt:

$$\theta = kt^n$$

Cinetica procesului de chemosorbție lentă a fost interpretată și în cadrul teoriei electronice a chemosorbției și catalizei precum și prin alte ipoteze în afară de eterogenitatea suprafeței.

A. gazelor de către solide găsește o largă utilizare în tehnologie, în unele tehnici de separare, în cromatografie. Cataliza eterogenă poate fi explicată pe baza a.

A. unei substanțe dizolvate (2) de (1) solid, încă mai dificil de tratat teoretic, se pare că este provocată de intervenția unor forțe de suprafață cu saturare limitată la monostrat. Izoterma de a. a acestui proces este, după Freundlich: $Y = kc^{1/n}$, în care Y = cantitatea de (2) adsorbită de 1 g de (1), c = concentrația soluției, k și $n > 1$ sînt constante. A. din soluții este mult utilizată în tehnologie, de ex. la decolorarea soluțiilor utilizînd cărbune activ, la epurarea apelor etc. A. stă la baza unor importante tehnici cromatografice. În cazul soluțiilor se constată deseori că, în stratul superficial, concentrația substanței dizolvate este mai mare decît în volumul soluției, în urma a. pe suprafața lichidă. Notînd cu Γ numărul de moli de substanță dizolvată adsorbiți pe unitatea de suprafață a soluției cu concentrația c (concentrația superficială, coeficient de a.) se obține ecuația lui Gibbs pentru a.:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT}\,\frac{d\sigma}{d \ln c}$$

în care σ = tensiunea superficială a soluției. Cunoscînd o relație $\sigma = f(c)$, se poate valorifica ecuația lui Gibbs; de ex. din relația lui Șișkovski (A, B = constante):

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln (Ac + 1)$$

se obține izoterma de a.:

$$\Gamma = \frac{B}{RT}\,\frac{A}{1 + Ac}$$

asemănătoare celei dedusă de Langmuir.

(v. *Electroliți*; pentru a. electroliților, v. *Condensarea capilară*). Folosirea industrială a a. este justificată de posibilitatea aplicării la concentrații reduse de substanță care se adsoarbe, de selectivitate ridicată față de anumiți componenți, de reversibilitate practic totală în multe cazuri, de rolul hotărîtor în cataliza eterogenă și în reacțiile necatalitice gaz-solid, lichid-solid și gaz-lichid-solid. În conceperea și realizarea unor instalații industriale de separare prin a. se folosesc mărimi caracteristice ale sistemului eterogen în contact, mărimi ce se determină experimental. Capacitatea de a. este cantitatea de substanță adsorbită de 1 g sau 1 cm³ adsorbant. Capacitatea statică de a. se obține prin contactarea pe o perioadă suficient de mare de timp a celor două faze, imobile. Capacitatea de a. dinamică se determină la trecerea unui curent de fluid printr-un strat fix de solid, pînă la apariția componentului adsorbit în curentul efluent (saturare); ea este inferioară capacității statice, definite anterior. Selectivitatea permite a. secvențială a unor compuși, care astfel, în ipoteza operării dinamice, ocupă zone distincte în lungul stratului de absorbant. Compușii adsorbiți se dezlocuiesc unii pe alții și urmărirea acestor fenomene permite localizarea cu precădere a fiecăruia dintre componenții unui amestec în diferite zone ale stratului, separarea și prelucrarea individuală a acestor zone. În general, gazele se adsorb mai bine cu cît condițiile de lucru sînt mai depărtate de punctul lor critic. De asemenea, cantitatea adsorbită crește cu masa moleculară a substanței adsorbite. Se menționează existența unor substanțe care pot bloca activitatea adsorbantului; ele fac deci imposibilă reținerea altor substanțe, împiedicînd, totodată, regenerarea solidului adsorbant (compușii sulfului, de exemplu).

Instalațiile de a. pot fi operate discontinuu, semicontinuu sau continuu. Calculul instalațiilor discontinue, operație prin care contactul celor două faze se prelungește pînă la realizarea unui grad de separare dorit, se reduce la evaluarea duratei a. Pentru a. unui component, acest timp este:

$$\bar{t} = \frac{X T_b \Delta}{\tilde{k}(1 - r)\,(T_b X^2 \Delta^2 - MX\Delta + N)} \qquad (1)$$

unde:

$$X = \frac{x_i - x}{\Delta} = \frac{y - y_i}{T_b \Delta}\;;\quad T_b = \frac{y - y_i}{x_i - x}\;;$$

$$M = x_i T_b - y_i + \frac{1 + T_b r}{1 - r}\;;$$

$$r = \frac{1}{1 + K_L c_i}\;;\quad \tilde{k} = \frac{k'}{K_L r}\;;\quad N = \frac{x_i - y_i r}{1 - r}\;;$$

$$\Delta = \frac{M - L}{2\,T_b}\;;\quad L = \sqrt{M^2 - 4\,N\,T_b}$$

Indicele i se referă la începutul operației, x este concentrația adimensională a fazei fluide în component adsorbit. Ea se obține prin raportare la concentrația de echilibru. Concentrația similară referitoare la faza solidă este y. Δ este variația maximă posibilă a concentrației fluidului, exprimată în valori relative, de la condițiile inițiale la echilibru: r — un factor de separare asemănător volatilității (v. *Echilibru lichid-vapori*), K_L — constanta de echilibru a a. conform teoriei lui Langmuir; c — concentrația dimensională a fazei adsorbite în solid; k' — constanta de viteză pentru a. din teoria lui Langmuir. Pentru adsorbția discontinuă a unor amestecuri multicomponente se definește gradul de reținere pentru substanța j:

$$\gamma_j = \frac{V_A C_{Aj}}{V_i C_{ij}} \qquad (2)$$

unde: V_A este cantitatea totală de fluid adsorbit; V_i — cantitatea totală de fluid alimentat; C_{Aj} — concentrația compo-

nentului j în faza adsorbită ; C_{fj} — concentrația lui j în alimentare. Diagramele gradului de reținere în funcție de durata operației se obțin experimental și, pe baza lor, alegînd un component cheie și un anumit grad de separare pentru el, se deduc timpul necesar **a.** și proporția celorlalți componenți în faza adsorbită. În operațiile semicontinue, stratul adsorbant se saturează treptat, prin contactul cu fluidul care-l străbate în regim staționar. Proiectarea instalațiilor de acest tip va avea în vedere că o importantă caracteristică a stratului, capacitatea de adsorbție dinamică, este influențată de viteza

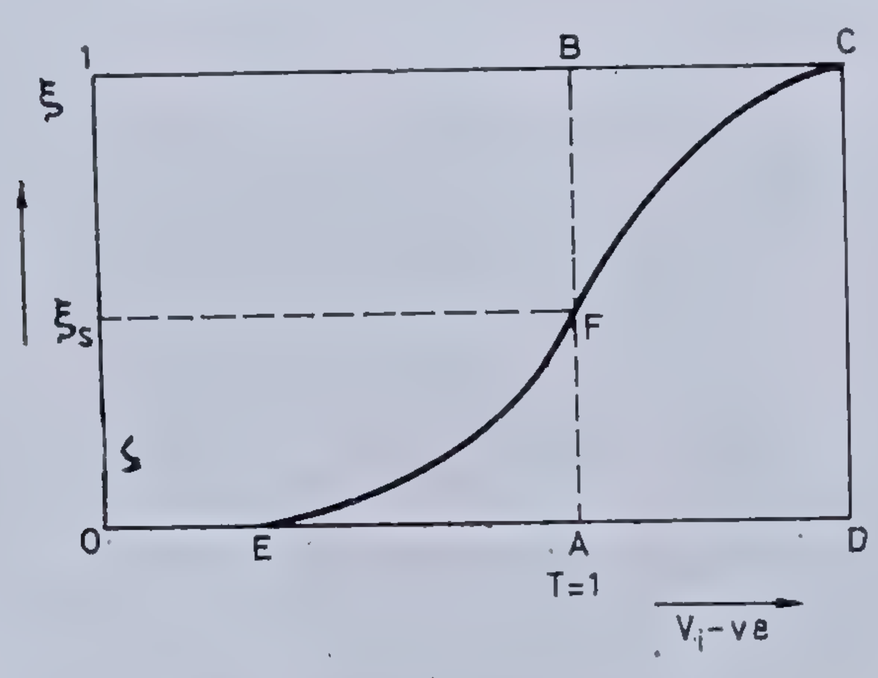


Fig. 4. Deducerea mărimii ξ_s.

de circulație a fluidului, de concentrația sa și de geometria stratului. Turbulența provoacă o intensificare a **a.**, dar creșterea vitezei fluidului duce la creșterea căderii de presiune în strat, parametru al procesului de obicei limitat superior. Este important pentru asemenea aparate să se determine experimental curba de străpungere a stratului (fenomen care are loc odată ce stratul saturat permite trecerea cantităților suplimentare de component ce trebuie adsorbit). Experimentele de laborator au drept scop deducerea variației lui ξ, concentrația adimensională a substanței adsorbite, în funcție de ω (raportul volum de fluid/volum adsorbit). Pentru un anumit sistem eterogen, invarianții operației de **a.** sînt, indiferent de scara la care se desfășoară experiențele :

1) echilibrul ;
2) mecanismul de adsorbție ;
3) forma curbei de străpungere ; panta acesteia, la o anumită valoare a lui ξ, rămîne proporțională față de panta sa la o valoare medie a lui ξ, obținută tot pe cale experimentală.

Notînd cu V_f volumul fluidului intrat, cu v volumul solidului și cu ε fracția sa de goluri, se definește :

$$T = \frac{V_f - v\,\varepsilon}{v\,\rho_s\,q_f} c_f \qquad (3)$$

unde : ρ_s — masa de substanță solidă în stare de referință pe unitatea de volum (solid + fluid) ; c_f — concentrația substanței adsorbite la intrare în strat ; q_f — concentrația în echilibru cu c_f a solidului. În diagrama 4, v este volumul stratului pînă la cota la care se ia proba ; valoarea lui ξ ce corespunde lui $T = 1$ este ξ_s. Ridicarea la scară este acum posibilă, aplicînd proporționalitatea :

$$(\omega_x - \omega_s)_{presupus} = B\,\eta\,(\omega_x - \omega_s)_{experimental} \qquad (4)$$

Coeficientul B este corelat cu valorile factorului de separare pe o trecere R (fig. 5), iar η, definit ca raportul între numărul unităților teoretice de transfer în cazul experimental și în instalația industrială, odată ales, permite calculul performanței ω a stratului obținut prin ridicare la scară. Numărul unităților de transfer, NUT, se obține după o tehnică similară celei folosite la absorbție sau rectificare. Reprezentînd

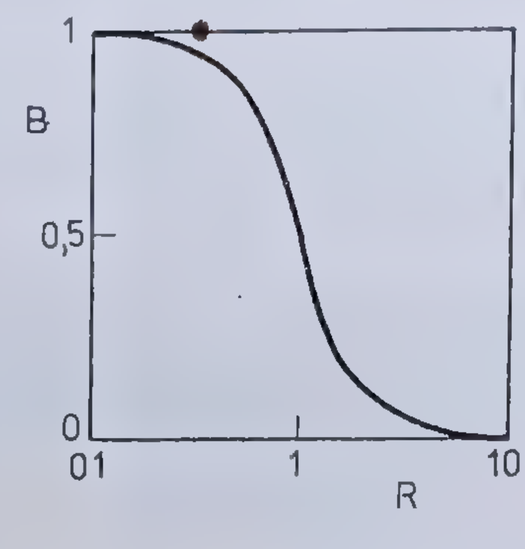


Fig. 5. Corelația $B = f(R)$.

în aceeași diagramă (fig. 6) curba de echilibru și dreapta de operare (de pantă T) :

$$\mathrm{NUT} = \int_{\xi_{F,e}}^{\xi_{F,f}} \frac{d\xi}{\xi - \xi^*} \qquad (5)$$

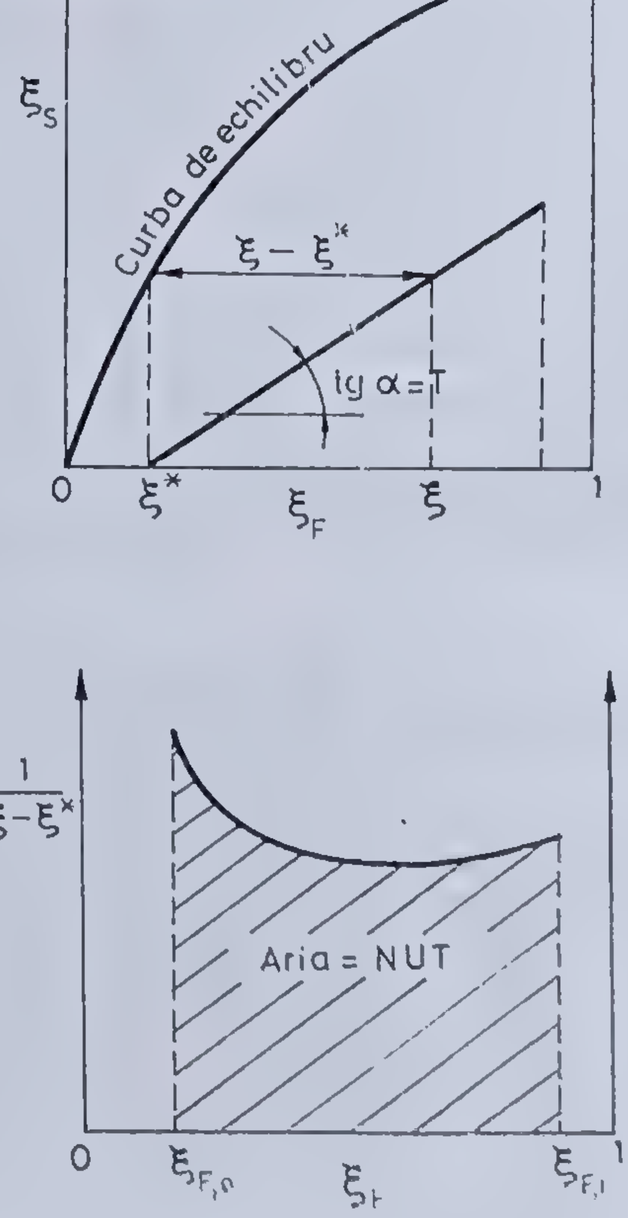


Fig. 6. Calculul NUT pentru operația de adsorbție.

Înălțimea de strat adsorbant se obține multiplicînd NUT cu înălțimea echivalentă unei unități de transfer, IUT, obținută experimental. Figurile 7, 8, 9 prezintă cîteva scheme de instalații de **a.** folosite în industrie.

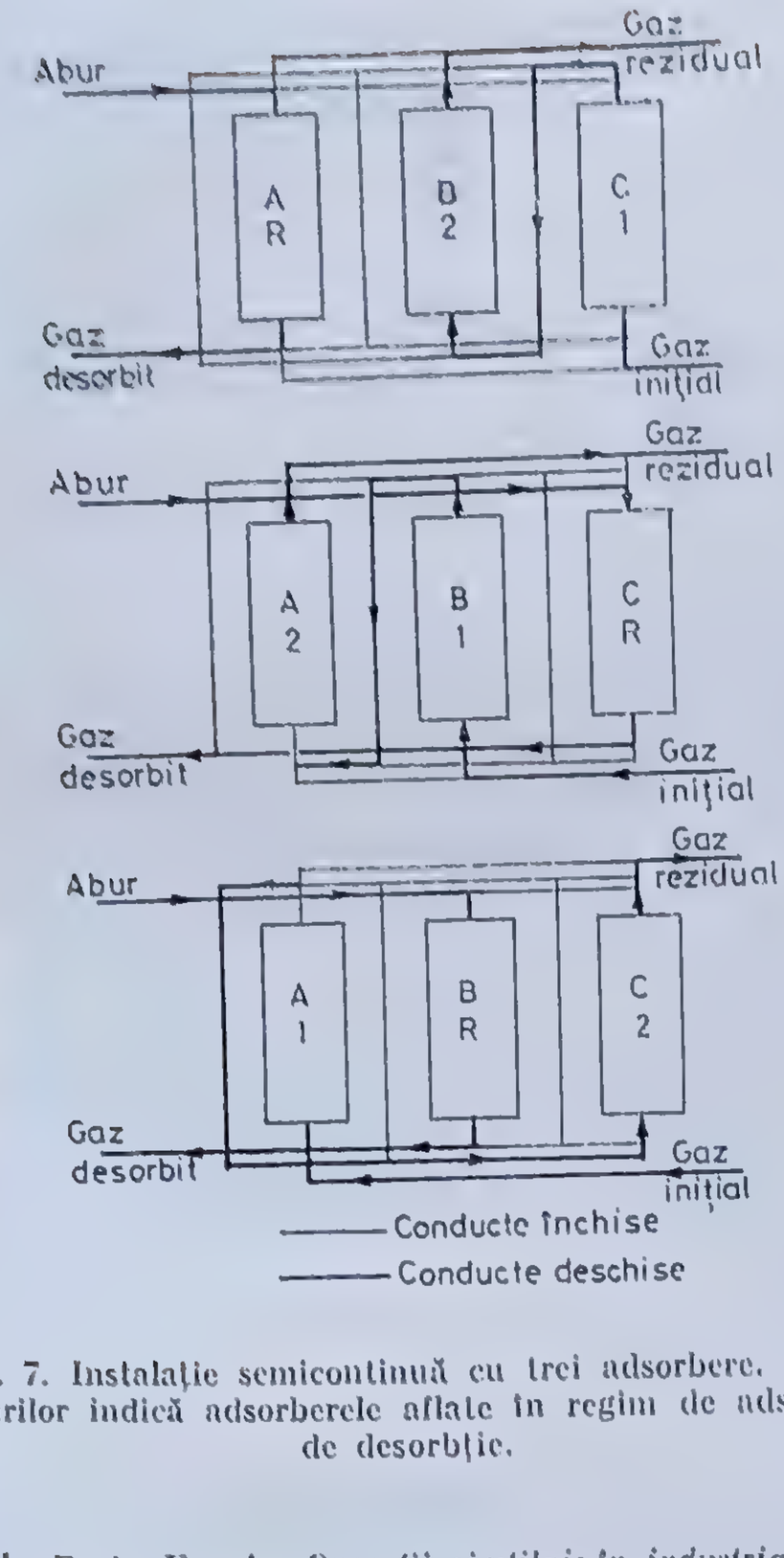


Fig. 7. Instalație semicontinuă cu trei adsorbere. Secvența figurilor indică adsorberele aflate în regim de adsorbție și de desorbție.

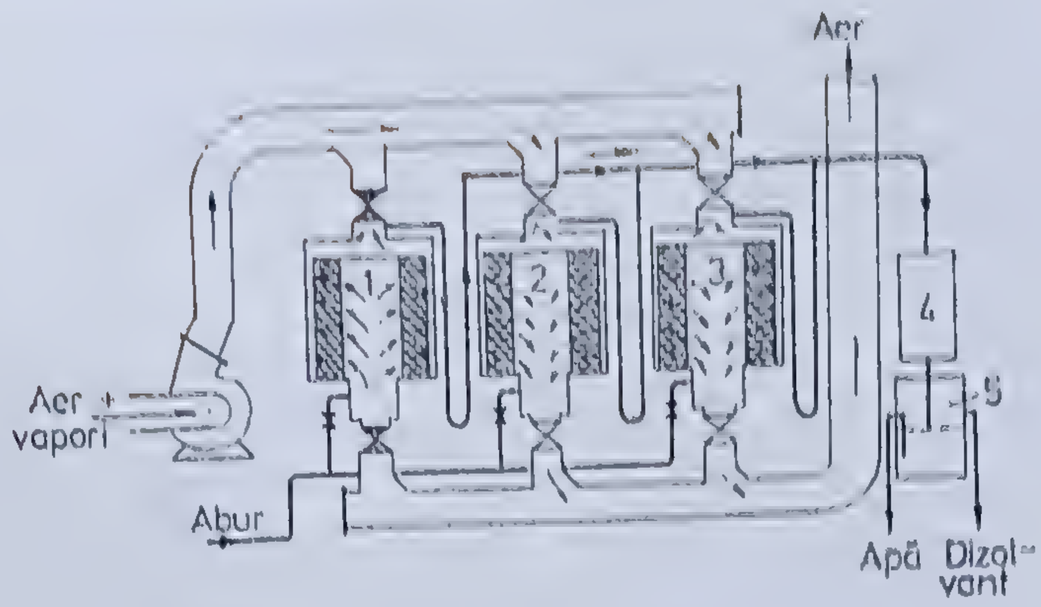


Fig. 8. Instalație cu trei adsorbere radiale: 1 — adsorber aflat în regenerare; 2,3 — adsorbere aflate în producție; 4 — condensator; 5 — vas de separare.

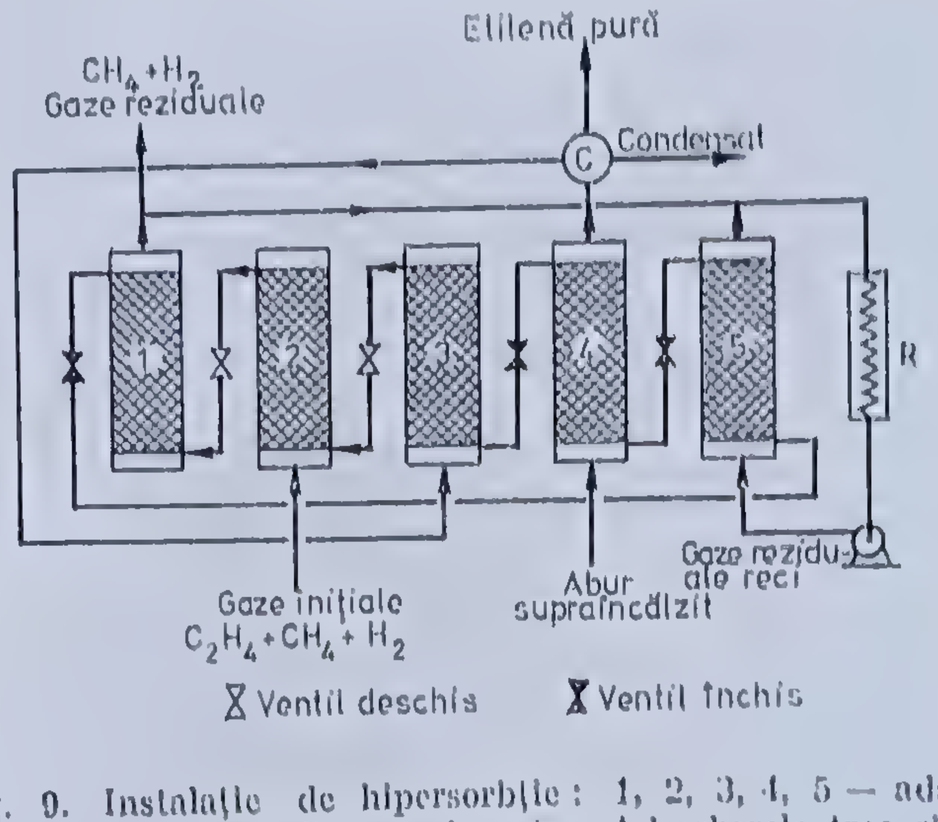
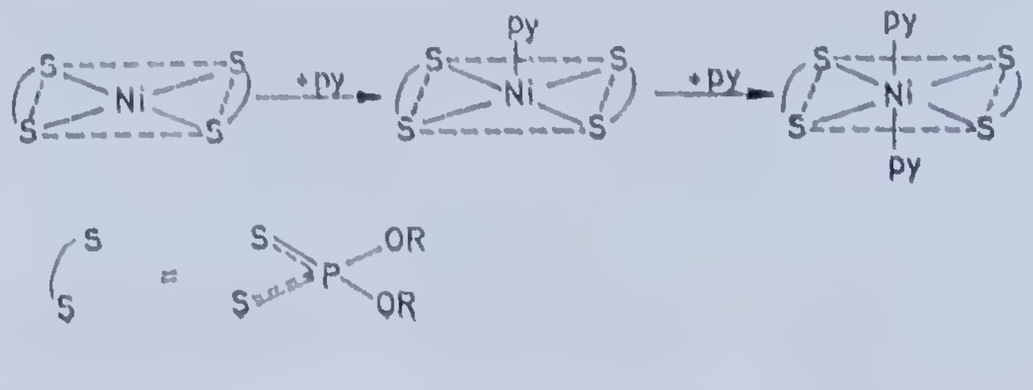


Fig. 9. Instalație de hipersorbție: 1, 2, 3, 4, 5 — adsorbere; *R* — răcitor; *C* — condensator. Adsorberele trec ciclic prin diferite faze. În figură, 5 este răcit, 1 funcționează ca siguranță (reține etilena eventual provenită din 2), 2 se află în regim de adsorbție, 3 se află în rectificare (etilena introdusă deplasează metanul adsorbit; la sfîrșitul rectificării, 3 conține etilenă pură). Adsorberul 4 se află în desorbție cu abur supraîncălzit care antrenează etilena de care se separă în *C*.

Bibl.: Bratu, Em. A., *Operații și utilaje în industria chimică*, vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1970; Suciu, Gh. C. și Țunescu, R. C. (sub coordonarea), *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, Ed. Tehnică, București, 1974; Murgulescu, I. G., Oncescu, Tatiana, Segal, E., *Introducere în chimia fizică*, vol. 2, Ed. Academiei R.S. România, București, 1981.

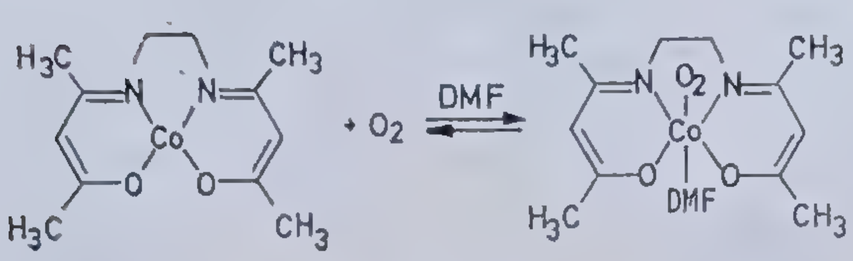
ADUCT, combinație moleculară, rezultată prin asocierea a doi compuși capabili de existență liberă, formal saturați din punctul de vedere al valenței. Cauzele asocierii unor molecule cu formarea de **a.** pot fi diferite: nesaturare coordinativă, prezența unui deficit sau exces de electroni, geometrie moleculară favorizantă etc. Cel mai frecvent tip de **a.** îl constituie cei formați prin asocierea dintre un acid și o bază Lewis. Un alt tip, ilustrat de numeroși reprezentanți, îl constituie **a.** formați dintr-o combinație complexă nesaturată coordinativ (de exemplu cu geometrie plan pătrată) și molecule donoare ca amine, fosfine etc. Deosebit de interesanți sînt **a.** unor compleși metalici cu oxigen sau cu azot molecular. Se cunosc **a.** între molecule organice și anorganice, ca $(C_6H_5)_3CCl \cdot AlCl_3$ și $(C_6H_5)_3CCl \cdot SnCl_4$ sau **a.** între molecule pur organice, de exemplu nitrobenzen-naftilamină ($C_6H_3(NO_2)_3 - C_{10}H_7NH_2$) sau uree-dodecan ($8CO(NH_2)_2 \cdot C_{12}H_{26}$). **A.** organici, în special cei care conțin componenți aromatici, se formează prin transfer de sarcină. **A.** solizi în care una dintre componente este o hidrocarbură se formează datorită condițiilor favorabile de împachetare compactă în rețeaua cristalină, ca urmare a unei geometrii moleculare adecvate. **A.** acid-bază Lewis se formează între molecule cu orbitali vacanți (nesaturați coordinativ) ca halogenurile de bor, aluminiu, alchilboranii, derivați aluminiu-organici etc. și molecule cu perechi de electroni neparticipanți (amoniac, amine, fosfine, arsine, eteri, tioeteri etc.). Combinațiile coordinative cu structură plan pătrată, în special cele ale nichelului, pot adiționa molecule donoare suplimentare, de exemplu amine, care completează geometria de coordinare la piramidă pentagonală și apoi la octaedru, mărind numărul de coordinare de la 4 la 5 și 6; un exemplu îl constituie dialchilditiofosfații de nichel care formează aducți cu piridina și alte amine:

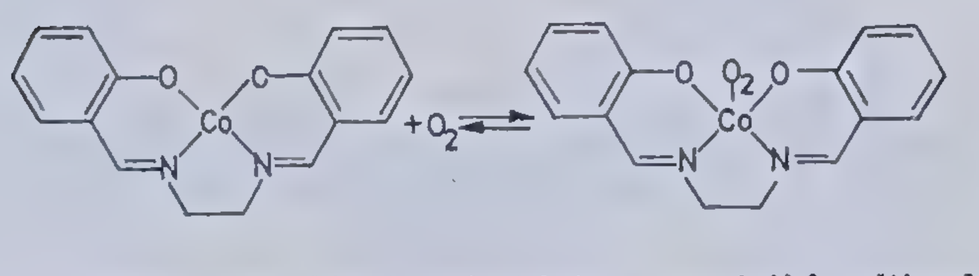


Aducții cu oxigen molecular, care fixează reversibil oxigenul, de exemplu :

$$Ir(CO)(PR_3)_2Cl + O_2 \rightleftharpoons Ir(CO)(PR_3)_2Cl.O_2$$

$$R = C_6H_5$$





prezintă interes deosebit și au fost intens cercetați în ultimul timp. Se cunosc, de asemenea, aducți cu azot molecular, $FeH_2L_2(N_2)$ unde $L = P(C_2H_5)(C_6H_5)_2$ sau $P(C_4H_9)(C_6H_5)_2$. Tendința de formare și stabilitatea **a.** depind de mai mulți factori. Reacția de formare a unui aduct fiind, de regulă, reversibilă, temperatura este un factor important : cu creșterea temperaturii stabilitatea scade și este favorizată disocierea **a.** Electronegativitatea substituenților în acidul Lewis este un alt factor : de obicei fluorul, ca substituent puternic electronegativ, micșorează densitatea electronică la atomul central și astfel favorizează formarea aducților acid-bază Lewis, mărind stabilitatea. Astfel BF_3, SiF_4, PF_5 sînt acceptori (acizi Lewis) mai puternici decît derivații acelorași elemente cu substituenți mai puțin electronegativi : BF_3 este un acid Lewis mai puternic decît BCl_3, BH_3 sau BR_3. Se spune că substituenții electronegativi au un *efect inductiv negativ*. În același mod, substituenții donori de electroni micșorează capacitatea acceptoare (tăria) acizilor Lewis ; asemenea substituenți au *efect inductiv pozitiv* și prezența lor micșorează stabilitatea aducților. Efecte similare influențează (în mod invers) capacitatea donoare a bazelor Lewis ; astfel NH_3 este o bază Lewis mai puternică decît NF_3, iar CH_3NH_2 este o bază mai puternică decît NH_3 (gruparea metil fiind donoare de electroni). Din acest motiv aminele și amoniacul formează aducți mai stabili (și mai numeroși) decît NF_3. Efectele sterice ale substituenților prezenți în molecula acidului sau bazei Lewis sînt de asemenea importante : substituenții voluminoși îngreunează apropierea moleculelor acid-bază Lewis și formarea **a.**, micșorînd stabilitatea acestuia. Astfel, trimetilborul formează un **a.** mai stabil cu metilamina decît cu *terț*-butilamina. Prezența unor grupări voluminoase la ambele centre (acid și bază Lewis) poate împiedica formarea unui **a.**; astfel tri-*terț*-butilboranul, $B[C(CH_3)_3]_3$, nu formează **a.** cu trimetilamina, deși trimetilboranul, $B(CH_3)_3$, formează.

AER, amestec de gaze în proporții foarte diferite, în care predomină azotul și oxigenul, care formează peste 99% din amestec (tabelul 1).
Masa unui litru de **a.** la 0°C și 760 mm Hg este cuprinsă între 1,2926—1,2973, iar masa mol. medie 28,788 luînd ca bază $H_2 = 2$, respectiv 29,012 luînd ca bază $O_2 = 16$. Izotermele *pv*, în funcție de presiune (*p*), prezintă un minimum pînă în jur de 100°C (fig. 1). Coeficientul de compresibilitate β, în funcție de presiune, ia următoarele valori :

p(at)	700—1 000	1 000—1 500	1 500—2 000	2 000—2 500	2 500—3 000
β	0,000411	0,000208	0,000167	0,000123	0,000093

Constanta μ a efectului Joule-Thomson este dată de relația :

$$\mu = \left(\frac{T}{P}\right)H$$

Tabelul 1

Compoziția aerului atmosferic

Constituenți	Formula	Greutatea moleculară	Concentrație în aer, % în volume	p.t., °C	*d*, g/l
Azot	N_2	28,013	78,08	—195,8	1,25
Oxigen	O_2	31,98	20,95	—182,9	1,42
Argon	Ar	39,94	0,932	—185,8	1,78
Dioxid de carbon	CO_2	44,011	0,03	—78,45	1,97
Neon	Ne	20,17	0,00046	—246,0	0,90
Heliu	He	4,003	0,00161	—269,0	0,18
Kripton	Kr	83,80	0,00011	—152,9	3,73
Xenon	Xe	131,30	0,0060	—107,1	5,90

unde : $H = U + pv$; T indică temperatura absolută ; p — presiunea ; U — energia internă. Coeficientul termic de dilatare la presiune normală și temperaturi cuprinse între 0°—1 066°C este 0,003670, temperatura critică —140,63°C, presiunea critică 37,7 at, iar căldura specifică 0,24 cal/g la presiune constantă. La 0°C și 760 mm Hg, conductibilitatea termică are valoarea 0,0000533 cal/cm³ · grad · s, iar viscozitatea (η) la valoarea 0,0001709. **A.** difuzează lent prin pereții poroși sau de cauciuc. Viteza sunetului în aer este de 331,48 m/s la 0°C și 760 mm Hg și ia valori diferite în funcție de temperaturi, conform relației $v_t = v_0\sqrt{1 + \alpha t}$ cu $\alpha = 1/273,1$, iar v_0 este viteza la 0°C, ajungînd la 700 m/s la 1 000°C. Principalele date cinetice la 0°C și 760 mm sînt : viteza medie a moleculelor 44 690 cm/s, parcursul liber mediu $608 \cdot 10^{-9}$ cm,

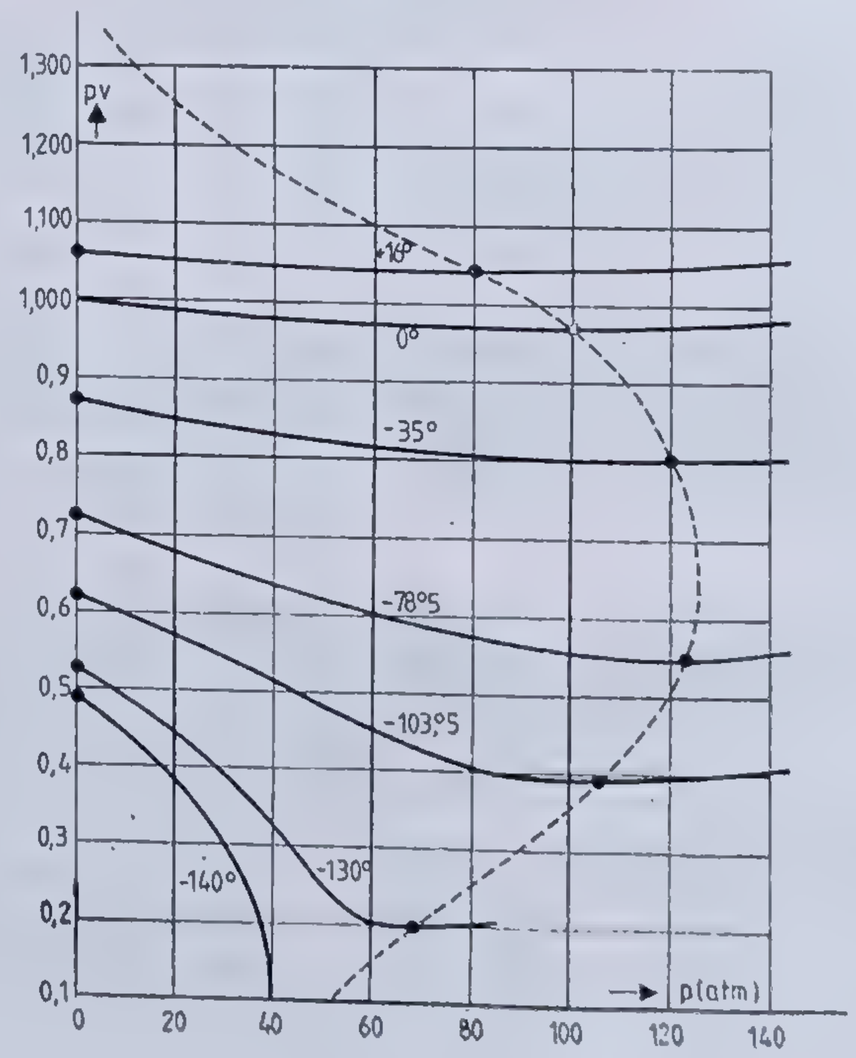


Fig. 1. Diagrama izotermelor *pv* în funcție de presiune.

iar diametrul mediu molecular $31 \cdot 10^{-9}$ cm. Indicele de refracție la temperatura ordinară este cuprins între 1,0002911 și 1,0002947. Absorbția radiațiilor UV se datorește oxigenului care posedă o bandă la extremitatea domeniului UV, dar mai ales ozonului din atmosfera superioară. Limitînd spectrul solar către lungimi de undă mici ($\lambda < 3\,200$ Å), ozonul joacă rolul de ecran și face posibilă viața pe pămînt. Se estimează că el reține cca 50% din radiațiile UV. **A.** uscat sau umed, lipsit de impurități, absoarbe foarte puțin lumina, respectiv radiațiile cuprinse între 0,4—0,8 μ. În această regiune, coeficientul mediu de transparență al aerului uscat este 0,99718. Absorbția în IR dată de azot, argon și oxigen este neglijabilă în comparație cu cea cauzată de vaporii de apă, gazul carbonic și ozon. Practic, atmosfera este aproape opacă la radiațiile terestre IR, protejînd solul contra răcirii nocturne. Din energia totală primită de pămînt cca 37% este dispersată pe nori, pulberi de praf etc., 30% este absorbită de atmosferă și 30% de pămînt. Numeroase fenomene atmosferice se datoresc proprietăților optice ale constituenților **a.** Astfel, lumina stelelor trecînd prin medii neomogene formate din straturi de gaze diferite, cu temperaturi, densități și putere de refracție diferită, își schimbă intensitatea (sclipirea stelelor). Acestea sînt însoțite de variații de culori în urma fenomenelor de descompunere a luminii, care însoțesc refracția ei. Un alt fenomen interesant este provenit din refracția luminii solare de către picăturile de apă din atmosferă cînd se produc curcubeele, iar prin traversarea cristalelor de gheață apare pîcla din jurul Lunii și a Soarelui. Atmosfera radiațiilor solare prin absorbția și difuzia luminii la interacțiunea cu moleculele compușilor din aer produce culoarea albastră a aerului. Calitatea și intensitatea ei sînt date de absorbția selectivă a radiațiilor de către oxigen, azot și vaporii de apă. Diferitele nuanțe de culoare se datoresc și pulberilor de praf și vaporilor de apă conținuți în atmosferă. Fenomenele straturilor superioare ale atmosferei prezintă aurore polare (boreală sau australă, după cum se produc în regiunea polară de nord sau de sud). Acestea sînt fenomene luminoase din atmosfera înaltă, care se manifestă în timpul nopții, în special în regiunile polare, pe mari porțiuni ale bolții cerești. Se prezintă ca o lumină difuză, de culoare uneori verde-pal, alteori roșietică și sub formă de raze, benzi, draperii, coroane etc. Se produce la înălțimi cuprinse între 60—1 000 km și însoțește, de obicei, furtunile magnetice, fiind provocată de curenții corpusculari, mai ales de protonii emiși de Soare, în special în timpul erupțiilor solare. Constanta dielectrică (ε) a aerului gazos, la 0°C și 760 mm, are valoarea 1,0005754. Rezistența **a.** față de o descărcare electrică depinde de presiune, temperatură și distanța dintre electrozi. **A.** are proprietăți paramagnetice cu o susceptibilitate magnetică $\chi + 29{,}1 \cdot 10^{-9}$ la 20°C. Solubilitatea **a.** în apă se deduce din cea a oxigenului și azotului pe baza legii amestecurilor. La 760 mm presiune, 1 000 cm^3 de apă dizolvă 29,18 cm^3 **a.** la 0°C, 18,63 cm^3 la 20°C și 15,64 cm^3 la 30°C. Sub presiune, **a.** dizolvă cantități apreciabile de lichide volatile care vin în contact cu el. **A.** datorită oxigenului pe care îl conține reprezintă unul din factorii esențiali ai existenței vieții pe pămînt. Oxigenul din **a.** este indispensabil respirației vegetale și animale, menținînd reacțiile de oxidare care reprezintă principala sursă de energie în procesele vitale. **A.** prin compoziția și proprietățile sale fizice (temperatură, umiditate, curenți de aer, presiune) prezintă o influență esențială asupra stării de sănătate.

Compoziția aerului atmosferic. Spre deosebire de celelalte învelișuri ale planetei noastre, atmosfera se caracterizează prin faptul că majoritatea atomilor se găsesc în stare gazoasă, iar principalele componente, azotul și oxigenul, se află în stare liberă și într-un schimb intens cu atomii hidrosferei și ai litosferei. Atmosfera terestră este împărțită în mai multe straturi orizontale, care se deosebesc între ele prin compoziția chimică și fizică și prin natura proceselor care se desfășoară în ele. Stratul inferior se numește troposferă, iar deasupra ei la înălțimi peste 70 km se află stratosfera. *Troposfera* este cea mai importantă pentru viață și procesele geochimice. În ea există curenți de convecție ai maselor de aer, provocați de încălzirea straturilor inferioare ale aerului în contact cu suprafața litosferei și a hidrosferei încălzite de Soare. Compoziția ei, cu excepția vaporilor de apă este dată în tabelul 1. Aici se mai adaugă și vaporii de apă în cantitate variabilă, praful terestru și cel cosmic, microorganismele și vaporii lor, ozonul, amoniacul, oxizii de azot, hidrogenul, hidrocarburile, radonul și alte substanțe în stare gazoasă, printre care și vaporii de mercur și de iod. Apa se poate afla în atmosferă nu numai ca vapori, ci și în stare lichidă și chiar solidă, în funcție de temperatura **a.** În cea mai mare parte, ea pătrunde în atmosferă prin evaporare de pe suprafața pămîntului, de pe suprafața mărilor și a oceanelor, între atmosferă și suprafața terestră existînd un circuit constant al apei. Conținutul în dioxid de carbon în troposferă este de cca 0,64% și crește mult în vecinătatea orașelor mari, a întreprinderilor industriale și a vulcanilor. Dioxidul de carbon care pătrunde în atmosferă provine din degajările gazoase subterane, din vulcani, ape, din sol, din procesele de ardere și putrefacție ale materiilor organice și ca produs al respirației organismelor. Dizolvat de apele mărilor și oceanelor, dioxidul de carbon este asimilat de plantele verzi și fixat în procesele de formare a carbonaților și hidrogenocarbonaților. În realitate se stabilește un echilibru foarte complex între toate aceste procese, care reglează conținutul de dioxid de carbon din atmosferă. El are o importanță mare ca agent de dezagregare a rocilor, ca hrană pentru plantele verzi și regulator al climei pe pămînt. În atmosferă se mai găsesc, în cantități mici, o serie de compuși cu azot, în special amoniac și oxizi de azot. Aceștia s-au format din azot liber în urma descărcărilor electrice în aer umed, prin acțiunea radiațiilor UV asupra azotului sau prin fixarea azotului atmosferic de către unele specii de organisme, care, după ce mor, degajă oxizi de azot și amoniac ce ajung în atmosferă. Conținutul de ozon este mic în troposferă (0,02—0,03 mg/m^3), el provenind din acțiunea radiațiilor UV sau a descărcărilor electrice asupra moleculelor de oxigen din aer. Rezultat al unor transformări radioactive ce au loc în litosferă, în troposferă se găsesc întotdeauna și mici cantități de gaze de origine radioactivă: heliu și radon (10^{-13}Ci, în special deasupra zăcămintelor radioactive). Prezent în atmosferă în concentrație de 0,02 γ/m^3, mercurul este antrenat de apele de ploaie, care anual aduc cca 100 000 t mercur, de cca 20 de ori mai mult decît cantitatea exploatată în zăcămintele de mercur ale lumii. De asemenea în troposferă se mai găsește iod cca 1 γ/m^3, pe malul mărilor concentrația crescînd pînă la 52 γ/m^3, degajat de unele ape termale și de alge putrezite. În stratele inferioare ale atmosferei se găsește în permanență o anumită cantitate de praf, constituită din particule fine de roci, din produsele de ardere incompletă provenite din coșurile fabricilor, uzinelor, locuințelor, la care se adaugă praful de origine vulcanică, meteoric sau cosmic. Acestuia i se adaugă și praful de origine organică: resturile de animale și plante, microorganisme vii, bacterii și ciuperci. Rolul lui în atmosferă este deosebit de important, deoarece reflectă și difuzează lumina, absoarbe razele solare, contribuind la încălzirea atmosferei și servește ca centre de condensare pentru vaporii de apă, favorizînd formarea norilor. Totodată în atmosferă pătrund o serie de gaze care se degajă din scoarța terestră, de origine biochimică (CH_4, CO_2, H_2S, H_2 etc.), de origine aeriană, care au pătruns din aerul atmosferic în litosferă și apoi se reîntorc în aer (azot, oxigen, gaze rare), de origine chimică, provenite din reacții chimice naturale și de origine radioactivă (He, Rn, An, Tn). În *stratosferă* lipsesc curenții verticali de convecție, iar temperatura este aproape aceeași (cca −55°C), lipsesc vaporii de apă și praful terestru, însă este prezent praful de origine cosmică și vulcanică. Deosebit de importantă este aici prezența unui strat de ozon *„ecran de ozon"* care constituie un mijloc de protecție pentru viață, apărînd organismele de acțiunea

vătămătoare a radiațiilor UV. Tot aici este sediul de producere a fenomenelor luminoase (aurore polare).

Aer condiționat. Se obține printr-un sistem modern de ventilație a spațiilor închise (locuințe, ateliere, săli de spectacole etc.) menținîndu-se astfel într-o stare de puritate, de temperatură, de umiditate și de mișcare dorite, indiferent de condițiile meteorologice exterioare. Prin condiționarea aerului se urmărește, în special în cazul spațiilor de producție, realizarea unor condiții sanitare optime de lucru pentru muncitori, mărirea productivității muncii, precum și evitarea deteriorării, deformării sau alterării materiilor prime și materialelor cu care se lucrează, sau a produselor finite realizate.

Aer impurificat. Este a. ce conține substanțe străine în concentrații ce depășesc anumite limite, dovedite ca dăunătoare pentru sistemul ecologic natural, construcții și instalații, precum și pentru desfășurarea, în deplină siguranță, a activității umane. Aceste substanțe, prin proprietățile lor toxice sau corozive, constituie cauze ale înrăutățirii condițiilor sanitare din colectivitățile umane, ale degradării mediului ambiant, provoacă imense pierderi materiale, reprezintă un permanent pericol pentru integritatea a tot ce omul, prin munca sa, a reușit să realizeze. Ca surse de emisie a noxelor ce impurifică aerul pot fi unele procese naturale de fermentație, de putrefacție, dar sursa principală o constituie activitatea industrială și aceasta nu atît prin specificul și amploarea tehnologiilor, cît prin neasigurarea tuturor condițiilor necesare desfășurării proceselor tehnologice, astfel ca ele, prin efectele lor finale, să nu dăuneze mediului ambiant. *V. și Poluarea aerului.*

Aerul tehnologic este a. utilizat ca materie primă în diverse procese industriale (chimice, siderurgice etc.), sau pentru asigurarea și realizarea în cele mai bune condiții a unor procese tehnologice. În funcție de procesul în care se utilizează *a.t.*, acesta trebuie să corespundă unor norme precise, cerute de natura procesului. Astfel, pentru lichefierea aerului, sau oxidarea amoniacului în vederea obținerii oxizilor de azot, a. utilizat trebuie să corespundă unui anumit grad de puritate. La fabricarea fontei, în furnalele înalte, pentru asigurarea unor temperaturi ridicate, a. este adeseori îmbogățit cu oxigen. În halele de producție din industria textilă, pentru a se evita supraușcarea materialelor textile, precum și pentru a se ameliora efectele dăunătoare ale electrizării, a. se supune umidificării.

Poluarea atmosferei. Substanțele chimice gazoase, lichide și solide care sînt emise de diferite surse sau se formează în a. sînt principalii agenți care deteriorează starea atmosferei. Poluanții pot include agenți ce deteriorează starea atmosferei. Poluanții pot include aproape orice substanță naturală sau artificială capabilă de a fi aeropurtată și care apărută în concentrație suficientă poate produce un efect măsurabil asupra omului, animalelor, plantelor și materialelor. Poluanții pot fi primari, emiși direct de surse identificate sau indentificabile, și secundari, produși în a. prin interacția dintre doi sau mai mulți constituenți normali ai a. cu sau fără activare fotochimică. Un rol important îl joacă procesele catalitice. Suprafețele particulelor solide și lichide sînt capabile să adsoarbă gaze din amestecuri foarte diluate, inițiind și accelerînd reacțiile prin crearea unor zone cu o înaltă concentrație a reactantului, unele specii de particule furnizînd condiții pentru cataliza de suprafață. *Monoxidul de carbon* este cel mai răspîndit și comun poluant al a., emisiile de monoxid de carbon în atmosferă depășind pe cele ale tuturor celorlalți poluanți la un loc. Cele mai importante surse de monoxid de carbon sînt: procesele de combustie în surse staționare (centrale electrice, industria metalurgică), în motoarele cu ardere internă (gazul de eșapament), procesele industriale, focuri din păduri, arderile agricole, arderea deșeurilor cu cărbune, incendiile. *Oxizii de azot* (NO și NO_2) se formează în condiții de temperatură înaltă, la arderea combustibililor fosili, gaze, păcură, cărbuni în a. Cea mai mare cantitate se produce pe cale biologică prin acțiunea bacteriilor. *Oxizii de sulf* (SO_2 și SO_3) provin din procesele de ardere a combustibililor fosili în surse staționare, din arderea petrolului, din ind. metalurgică, rafinării de petrol, fabrici de acid sulfuric, procesele de cocsificare a cărbunelui etc. Numai 1/3 din sulful ce pătrunde în atmosferă se datorește activității umane, restul de 2/3 fiind produs de surse naturale. *Hidrogenul sulfurat* provine din materiile proteice, vegetale și animale. Se dezvoltă în special în apa neaerată a bălților și apelor poluate. Se găsește în gazele naturale, țiței, depozite de sulf, în gazele vulcanice și în izvoarele sulfuroase. Anual se dezvoltă pe uscat cca 80 milioane tone, iar din oceane cca 200 milioane tone. Hidrogenul sulfurat este un produs secundar al unor industrii cum sînt cele de celuloză-sulfat, în procesele de cocsificare, la fabricarea disulfurii de carbon, a tiofenului, coloranților și pesticidelor cu sulf, a fibrelor de viscoză, la topirea și rafinarea zincului, pigmenților, sulfurii de sodiu, sticlei, în tăbăcării, în instalațiile de prelucrare a produselor animale etc. *Acidul clorhidric* se degajă ca produs secundar în reacțiile de clorurare a compușilor organici, prin reacția clorurii de sodiu cu acidul sulfuric și la sinteza lui din clor și hidrogen. *Fluorul și compușii lui*, fiind larg utilizați în numeroase procedee tehnologice, constituie tot atîtea surse de poluare. Dintre acestea menționăm: prepararea hexafluorurii de uraniu (UF_6) utilizată la îmbogățirea ^{235}U în tehnica nucleară, la prepararea trifluorurii de clor (ClF_3), a hexafluorurii de sulf (SF_6), oxidant al substanțelor utilizate în rachete, la prepararea fluoroclorurilor de tipul freonilor (CCl_2F_2, $CClF_3$ etc.) folosite la producerea de temperaturi scăzute (—160°C), vaporizatori ai produselor cosmetice, insecticide, fungicide, antiseptic, la prepararea tetrafluoroetilenei (teflon), a criolitei $Na_3[AlF_6]$, a fluorurilor metalice (AgF, CoF_3, MnF_3, SbF_3), gravarea sticlei, impregnarea traverselor de cale ferată etc. *Clorul.* Cea mai importantă sursă de poluare cu clor o reprezintă instalațiile de electroliză a soluțiilor de cloruri alcaline (în special procesele de lichefiere, umplere și transfer al clorului în containere) și fabricarea compușilor organici clorurați: tricloretilenă, percloretilenă, clorură de metilen, tetraclorură de carbon, clorură de vinil, pesticide, erbicide, hexaclorbenzen, freoni, aditivi, detergenți, în industria celulozei și hîrtiei, la tratarea apelor etc. *Fosforul* rezultă ca agent poluant sub formă de fosfine la fabricarea acetilenei, ca oxid în gazele unor instalații metalurgice (producerea oțelului), sub formă de compuși fosfororganici utilizați ca pesticide, inhibitori, în benzine etc. *Arsenul.* Cele mai importante surse de poluare a aerului cu arsen sînt procesele metalurgice (Pb, Cu, Au), arderea cărbunilor și folosirea compușilor cu arsen ca pesticide (arsenatul de plumb, arsenatul de calciu, verdele de Paris), erbicide (acidul arsenic care este un defoliant, acidul cacodilic utilizat la distrugerea vegetației, a buruienilor, pădurilor etc.). *Mercurul.* Principalele surse de contaminare cu mercur sînt: instalațiile de extracție și rafinare a lui din minereuri, instalațiile de extracție a aurului și argintului prin amalgamare, cele de electroliză cu catod de mercur, utilizate la fabricarea hidroxizilor alcalini, de preparare a fulminatului de mercur, agent de răcire în reactorii nucleari, la fabricarea unor fungicide mercur-organice, a termometrelor și a aparatelor de laborator. *Plumbul.* Majoritatea plumbului care intră în atmosferă (96, 4%) provine din arderea benzinei cu produși alchilici de plumb. Numai în anul 1968 în S.U.A. a fost poluată atmosfera cu 185 000 tone plumb. Alte surse de poluare sînt: praful și fumul de la ind. metalelor neferoase, fabricile de acumulatori. El se degajă și la combustia unor carburi și a păcurii. *Poluanți ai aerului formați în procese fotochimice.* O serie de substanțe (poluanți secundari) se formează în atmosferă, la interacțiunea poluanților primari, sub acțiunea luminii, deci pe baza unor procese fotochimice. Deoarece sînt capabile să oxideze orice materiale insuficient oxidate de oxigenul gazos, au fost denumite „*oxidanți fotochimici*". Cei mai puternici poluanți secundari, care iau naștere în urma

participării hidrocarburilor la acest ciclu, sînt *ozonul* și *azotatul de peroxiacetil* $CH_3—C(=O)—O—O—NO_2$ denumit uzual PAN. Sursele de poluare cu hidrocarburi a atmosferei, în afară de emanațiile naturale, sînt: vehiculele, procesele industriale care lucrează cu hidrocarburi și altele. Majoritatea efectelor de poluare prin hidrocarburi nu sînt determinate de hidrocarburi ca atare, ci de produșii reacțiilor fotochimice

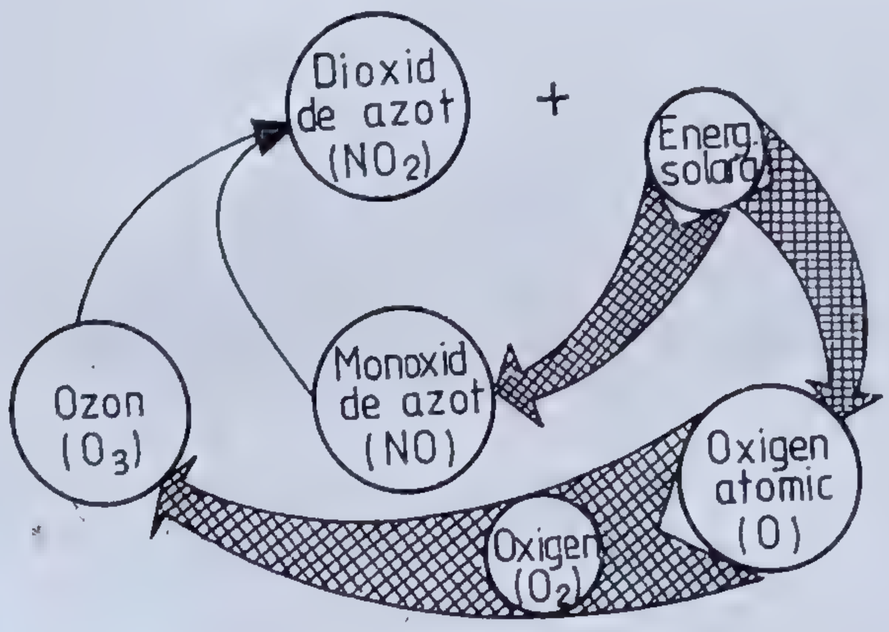


Fig. 2. Ciclul fotolitic al dioxidului de azot.

în care sînt implicate hidrocarburile. Deși hidrocarburile nu reacționează ușor între ele sub acțiunea luminii solare, ele sînt reactive cu unii produși rezultați în ciclul fotolitic al dioxidului de azot (fig. 2). Datorită acestui ciclu, ozonul și monoxidul de azot apar și dispar în cantități egale. La interacția ciclului fotolitic al azotului cu hidrocarburile (fig. 3)

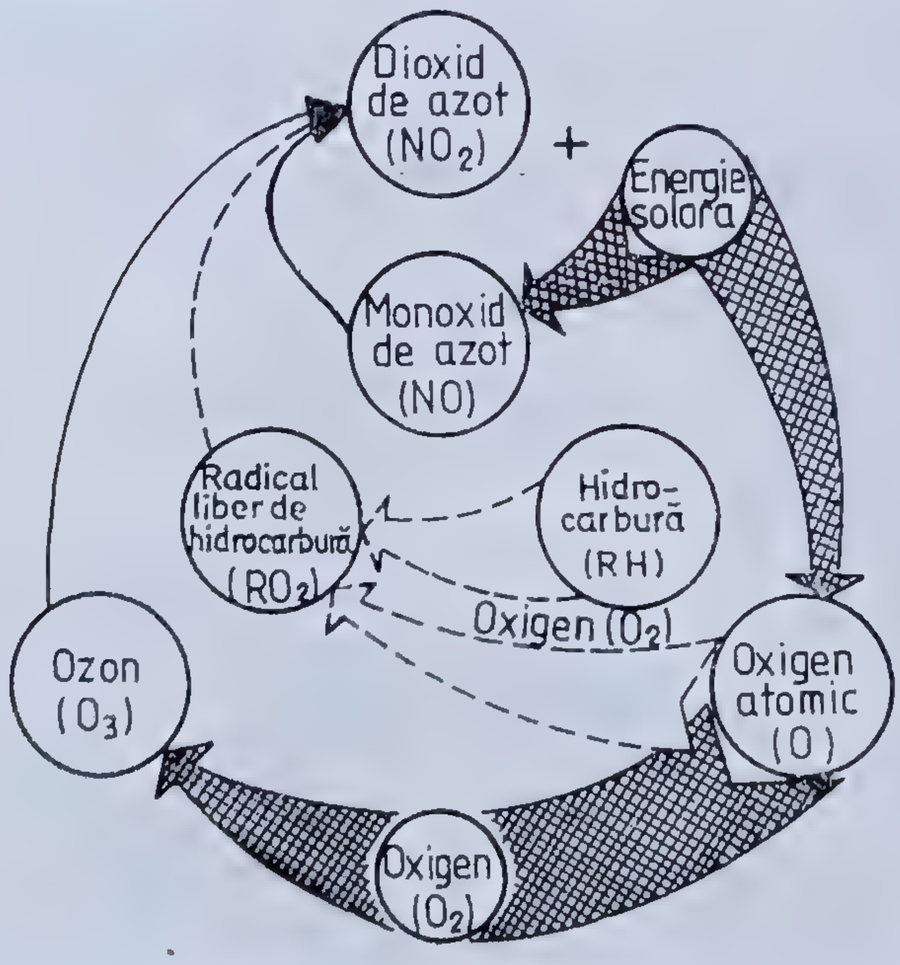


Fig. 3. Interacția ciclului fotolitic al dioxidului de azot cu hidrocarburile.

rezultă un amestec de produși numit *„smog fotochimic"* format din ozon, monoxid de azot, azotați de peroxiacetil și alți compuși organici printre care menționăm aldehide, cetone etc. În cadrul acestor reacții apare o specie foarte reactivă, numită radical liber de hidrocarburi, RO_2, care reacționează rapid cu o serie de specii diferite, printre care se numără: monoxidul de azot, dioxidul de azot, oxigenul, ozonul și hidrocarburile. În acest fel, monoxidul de azot este înlocuit din ciclu, mecanismul de transformare a ozonului este eliminat și concentrația de ozon în aer crește.

Purificarea gazelor industriale. Gazele industriale fiind o sursă importantă de poluare a atmosferei trebuie purificate înainte de evacuare. Aceasta implică cunoașterea naturii chimice, a dimensiunilor, densității, solubilității, inflamabilității, proprietăților elastice și magnetice, a formei și temperaturii particulelor, a debitului de gaze, a punctului de rouă și a altor caracteristici. Pe baza lor se pot alege rațional metodele cele mai eficace de purificare. Principalele metode de purificare a gazelor sînt următoarele: — *Purificarea prin absorbție* se bazează pe difuzia unui gaz către suprafața unui lichid absorbant. Unitățile de absorbție sînt concepute a funcționa prin dispersarea bulelor de gaz în lichid, continuu sau în mai multe trepte, sau invers prin dispersarea picăturilor de lichid în gaz. Astfel de instalații sînt concepute a lucra în contracurent, deși se cunosc și variante de spălare în cocurent. Cele mai utilizate instalații, în acest scop, sînt turnurile cu umpluturi (piatră spartă, inele Raschig, Lessing, Pall sau Dixon, inele din sticlă, ceramică, mase plastice), grătare din lemn sau cărbune, site metalice sau cu ochiuri. — *Purificarea prin adsorbție* se bazează pe difuzia unui gaz către suprafața unui solid adsorbant cu suprafața mare, cum sînt: cărbunele, alumina și gelul de silice. Ele trebuie să asigure o adsorbție selectivă, să nu se sfărîme sub acțiunea greutății și să se regenereze ușor. — *Separarea particulelor pe baza forței gravitației* este metoda cea mai simplă de purificare a unui curent de gaz de particulele pe care le conține prin depunerea lor într-un tub sau cameră de sedimentare. — *Separarea prin centrifugare* se realizează în cicloane, care scot particulele dintr-un gaz care se rotește pe baza forței centrifuge. Cel mai simplu tip de ciclon este ciclonul cu admisie axială și rotor fix. — *Separarea prin captură aerodinamică a particulelor* cu ajutorul unor filtre fibroase și scrubere lichide. Mecanismele limită pe care se bazează aceste genuri de separări sînt: ciocnirea inerțială, interceptia și difuzia. În practică se folosește filtrarea prin filtre de fibre și colectarea particulelor prin spălare cu lichide. Filtrele se fabrică din: bumbac, lînă, in, mătase, azbest, sticlă, fibre sintetice etc. Scruberele umede sînt de tipul: turnuri cu pulverizator, scrubere cu pat fluidizat, rotative, pulverizatoare cu autoinducție, cu pulverizare sub presiune și de tip Venturi. — *Separarea prin precipitare electrostatică* se folosește la purificarea volumelor mari de gaze care conțin impurități sub formă de particule fine sau ceață și nu există riscul de explozie. Procedeul constă din încărcarea particulelor și a picăturilor de către ionii de gaz produși prin descărcări electrice în gazul din jurul unui electrod de înaltă tensiune, urmată de deplasarea particulelor și picăturilor de impurități către un electrod pus la pămînt. Majoritatea instalațiilor de purificare folosesc mai multe mecanisme care acționează concomitent.

Aer lichid. Se obține prin metoda generală de lichefiere a gazelor permanente: comprimare, răcire și detentă la parametrii situați sub punctul critic (pentru aer la $T = 132{,}5$ K și $p = 38{,}45$ bari). *A.l.* este incolor sau slab colorat în albastru limpede, cu p.f. 78,7 K (la 760 mm Hg), densitatea aproximativ 1. Materialele introduse în *a.l.* capătă, ca urmare a temperaturii joase, proprietăți speciale (ex. metalele își micșorează rezistivitatea, iar cauciucul devine sfărîmicios, pierzîndu-și elasticitatea). Primul care a reușit să obțină *a.l.* în mod continuu a fost Carl Linde (la 29 mai 1895). Tot el, în 1902, reușește să separe amestecul lichid, prin rectificare, în componentele sale: oxigen și azot. Răcirea se obține prin detenta aerului comprimat și se realizează fie la entalpie constantă (printr-un ventil de laminare, fără producere de lucru mecanic), fie la entropie constantă (într-o mașină cu piston sau turbină, cu producere de lucru mecanic). Reprezentînd pe diagrama T, S cele două cazuri, se remarcă diferențe esențiale. Astfel

în primul caz (fig. 4) are loc o comprimare izotermă (linia 1—2), după care urmează o răcire izobară (2—3). În cazul destinderii prin ventil se răcește întreaga cantitate de aer la temperatura corespunzătoare punctului 3, urmînd laminarea pînă la punctul 4, cînd o parte din *a.l.* se separă (punctul 5) de aerul rămas în stare gazoasă, la aceeași temperatură, la

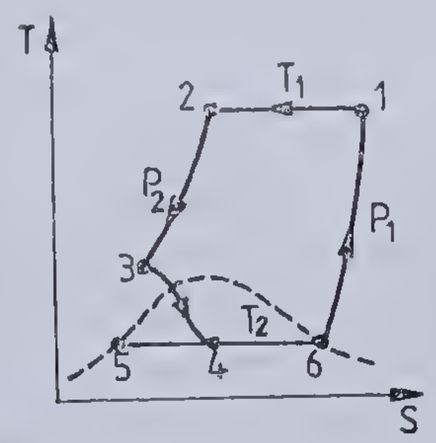


Fig. 4. Diagrama de lichefiere a aerului prin destindere laminară.

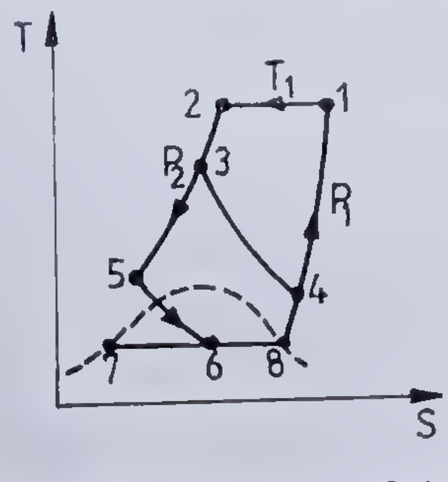


Fig. 5. Diagrama de lichefiere a aerului prin destindere cu producerea lucrului mecanic.

presiunea de destindere p_1 (punctul 6). În continuare, aerul este încălzit izobar (curba 6—1) într-un schimbător de căldură, pe seama aerului comprimat la p_2 și care se răcește (curba 2—3). Linia întreruptă separă zona de gaz permanent (supercioară) de cea cu două faze : lichid și gaz.

În cazul destinderii în mașină (fig. 5), aerul comprimat (punctul 2) este răcit izobar pînă la punctul 3, cînd o parte din aerul rece se destinde în mașină, la entropie constantă (curba 3—4). Temperatura punctului 3 și condițiile de destindere se aleg astfel ca, în punctul 4, aerul rece să nu ajungă în condiții de saturație. Cealaltă parte a aerului se răcește izobar, pînă la temperatura corespunzătoare punctului 5, după care are loc destinderea, la entropie constantă (ventil) pe curba 5—6 și separarea în *a.l.* (punctul 7) și aer gazos (punctul 8), la parametrii de saturație. În final, aerul rece se încălzește izobar (curba 8—4—1). Avantajul destinderii în mașină constă într-o mult mai pronunțată scădere a temperaturii, decît la destinderea prin ventil. Condițiile de destindere însă trebuie astfel alese ca să nu se atingă parametrii de saturație, ceea ce ar produce condensarea *a.l.*, cu consecințe nefavorabile asupra mașinii de detentă. Pentru obținerea *a.l.* au fost elaborate o serie de cicluri frigorifice, pe baza cărora s-au construit și instalațiile respective de lichefiere. Astfel se pot exemplifica : 1) *Ciclul Linde simplu*, în care comprimarea aerului se face într-o singură treaptă, la o presiune pînă la 200 bari. Destinderea aerului comprimat și răcit se realizează prin laminare. Cu cît presiunea de comprimare este mai mare, cu atît consumul efectiv de energie, pentru 1 kg de aer comprimat, este mai mic. 2) *Ciclul Linde perfecționat*, în care comprimarea are loc în două trepte, pînă la presiuni de 200 bari, destinderea (prin ventile de laminare), de asemenea, se face în două trepte, o parte din aerul destins, în prima treaptă (la 50 bari), fiind recirculat la această presiune medie. Consumul de energie în ciclul Linde perfecționat este de 4 ori mai mic decît în cazul ciclului simplu. 3) *Ciclul Claude*, în care comprimarea aerului se face la presiuni medii de 20—40 bari. După răcire, o parte din aerul comprimat se destinde într-un detentor cu piston, cu producere de lucru mecanic, iar cealaltă parte din aerul comprimat se destinde prin laminare. 4) *Ciclul Heilland* este tot un ciclu combinat, dar la presiune înaltă, efectuîn-

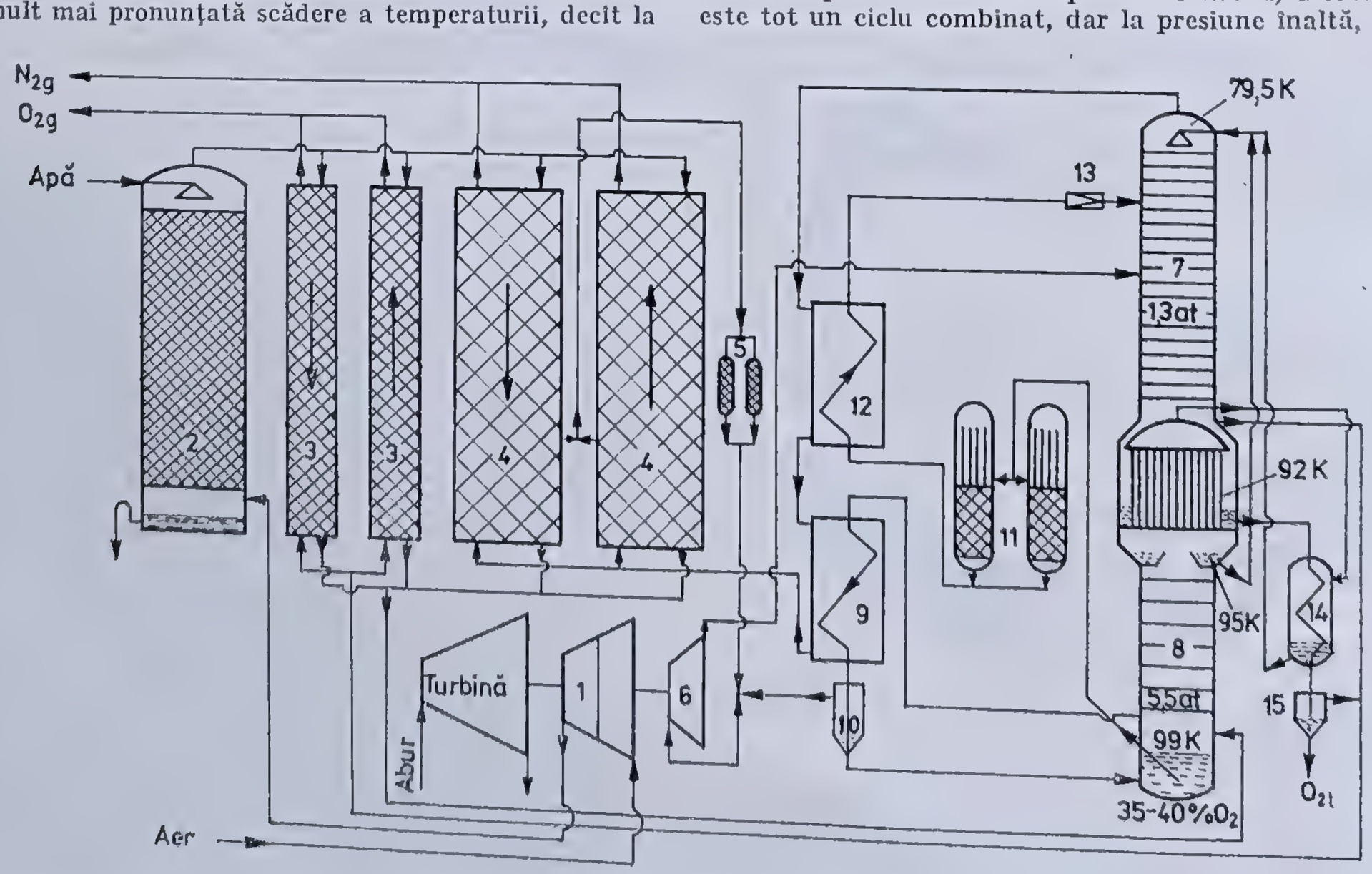


Fig. 6. Schema instalației de separare a aerului la presiunea joasă.

du-se simultan atît destinderea cu producerea de lucru mecanic, cît și laminarea aerului comprimat. Răcirea principală are loc în detentor, unde o parte din aerul comprimat se destinde de la presiunea de 200 bari la cea atmosferică, fără a fi răcit în prealabil, cum se face în cazul ciclului Claude. 5) *Ciclul Kapița* este un ciclu combinat, de joasă presiune (5,5 bari), în care 25% din cantitatea de aer comprimat se laminează, iar 75% din aerul comprimat se destinde într-un turbodetentor. Principala întrebuințare a *a.l.* este rectificarea sa pentru separarea componentelor principale (O_2 și N_2), cît și a gazelor inerte. Din multitudinea de scheme și procedee în fig. 6 este prezentată și se descrie, sumar, schema tehnologică de separare a aerului la presiunea joasă. Particularitățile procedeului sînt: comprimarea aerului cu turbocompresor; producerea frigului într-o turbină coaxială cu turbocompresorul; răcirea aerului comprimat în recuperatoare de căldură (în locul schimbătoarelor); capacitate de producție mare pe unitate, peste 50 000 Nm^3/h aer prelucrat (respectiv peste 10 t/h oxigen tehnic); consum de energie scăzut: 0,46 —0,47 kWh/Nm^3 de aer. Aerul este aspirat și comprimat, la presiunea de 6 bari, de turbocompresorul 1, spălat și răcit cu apă în turnul 2, apoi, divizat în două curente, trece în regeneratoarele 3 și 4. Instalația este prevăzută cu două regeneratoare pentru oxigen (3), respectiv două pentru azot (4), lucrînd alternativ în regim de încălzire (cînd se răcește aerul comprimat), respectiv de răcire (cînd se încălzesc produsele gazoase separate prin distilare, oxigenul tehnic, respectiv azotul tehnic). Din regeneratoarele de azot 4 este deviat un curent de aer, avînd temperatura de 120 K, care, după purificare de CO_2 în adsorberele 5 și amestecare cu un curent de aer foarte rece venit de la separatorul 10, trece la destindere în turbina de detentă 6 și de aici la mijlocul coloanei de joasă presiune 7. Pentru detentă se utilizează 20% din cantitatea de aer prelucrată. Restul de aer după răcirea profundă în regeneratoarele 3 și 4 urmează un traseu comun ducînd la baza coloanei de presiune 8. *A.l.* se separă la baza coloanei, iar aerul nelichefiat este preluat de sub ultimul taler al coloanei, răcit în schimbătorul 9, trecut în separatorul 10, de unde, amestecîndu-se cu aerul de 120K, trece la detentă, în turbină. *A.l.* din 10 trece la baza coloanei de presiune, de unde, fiind deja îmbogățit în oxigen (datorită procesului de rectificare) trece prin filtrul-adsorber 11 pentru reținerea acetilenei, apoi prin schimbătorul 12 și ventilul de laminare 13 este introdus la partea superioară a coloanei 7. Gazul de la vîrful coloanei 8, practic numai azot, este lichefiat în schimbătorul 14, pe seama evaporării oxigenului lichid de la baza coloanei 7. Tot cu acest oxigen, la fierbere, se lichefiază majoritatea azotului din coloana 8, astfel ca să se asigure refluxul și un surplus de lichid, care se captează într-un colector aflat imediat sub schimbător. Azotul lichid din colector și cel din condensatorul 14 se trimit ca lichid de reflux în coloana 7. La vîrful coloanei 7 rezultă azot gazos care cedează frigul, succesiv, în schimbătoarele 12 și 9, apoi în regeneratoarele 4. Oxigenul gazos, care rezultă de la baza coloanei 7, se amestecă cu oxigenul evaporat în 14 și cedează frigul în regeneratoarele 3. Instalația poate furniza și oxigen lichid, separat în 15. Prelucrarea ieftină a unor cantități mari de aer a permis separarea, la costuri acceptabile, și a gazelor inerte. Tehnic acest lucru se realizează prin atașarea unor coloane de rectificare suplimentare, care sînt alimentate din coloana principală 7—8. Din cauza importanței practice reduse a radonului, acesta este singurul gaz nobil pentru care nu a fost elaborat un procedeu industrial de separare. 1) *Separarea argonului.* Obținerea argonului prin rectificarea *a.l.* este îngreunată foarte mult deoarece temperatura de fierbere a argonului este situată între temperaturile de fierbere ale oxigenului și azotului. În coloanele de rectificare a aerului (fig. 7), argonul se concentrează, cel mai mult, în partea de jos a coloanei inferioare de presiune 1, în timp ce azotul, care părăsește coloana superioară de presiune 2, conține doar 25% din cantitatea totală de argon. Această concentrație a argonului, în lichidul (bogat în oxigen), din partea de jos a coloanei 1, nu prezintă o importanță practică pentru obținerea industrială a argonului, din cauză că punctul de fierbere al acestuia este mult mai apropiat de al oxigenului, decît de al azotului. De aceea, pentru obținerea argonului se preiau o parte din gaze din partea inferioară a coloanei superioare 2, din locul unde conținutul de azot este relativ mai

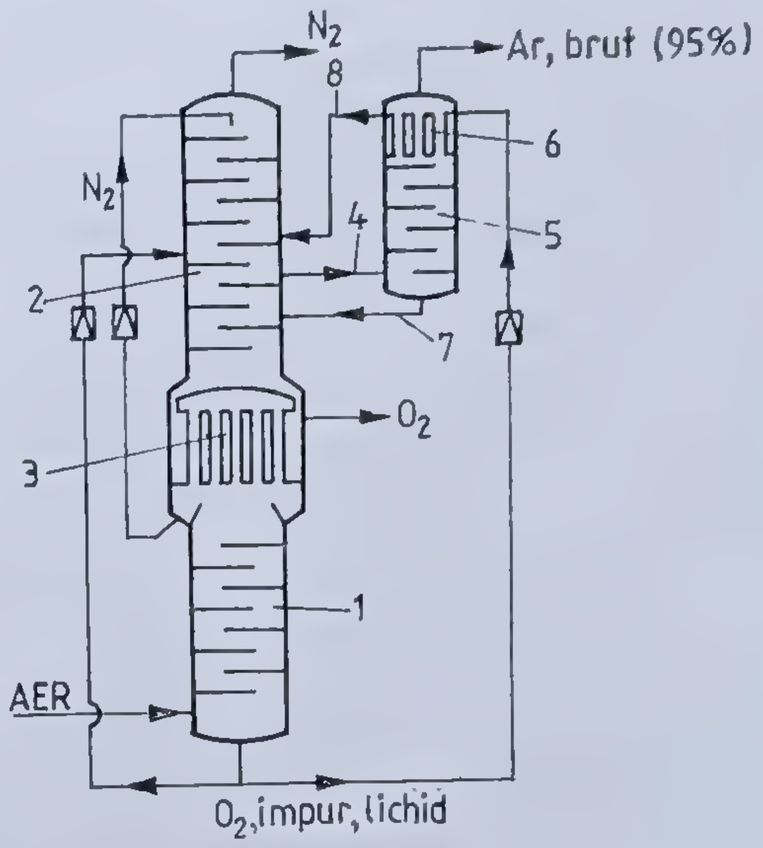


Fig. 7. Schema instalației pentru obținerea argonului brut.

mic și sînt dirijate, prin conducta 4, în coloana suplimentară 5. Condensatorul 6 al acestei coloane suplimentare este răcit de lichidul destins, provenit de la baza coloanei inferioare de presiune 1. Vaporii reziduali din condensator, care conțin oxigen și puțin azot, se reintroduc în coloana superioară 2. Lichidul de reflux din condensatorul 6 spală oxigenul pe care îl conține amestecul de gaze și se reintroduce în coloana superioară 2. Gazul ce părăsește coloana suplimentară 5 conține peste 95% argon, restul fiind oxigen și azot. Acest gaz poate fi utilizat, ca atare, în fabricile de becuri electrice care folosesc un gaz de umplere care conține 10—20% azot. Oxigenul se elimină prin ardere cu hidrogen. Utilizarea argonului ca gaz de protecție în sudura electrică necesită însă un argon de o înaltă puritate. Pentru eliminarea azotului se recurge la o nouă rectificare, într-o coloană specială (fig. 8). Partea

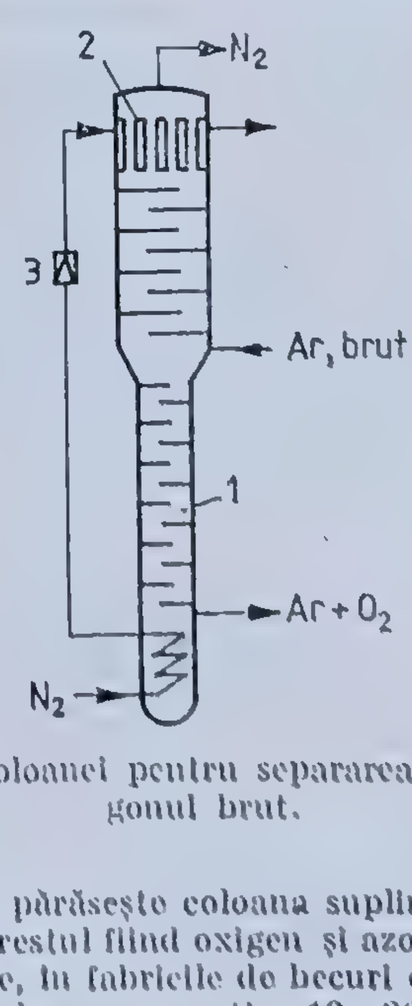


Fig. 8. Schema coloanei pentru separarea azotului din argonul brut.

de jos a coloanei 1 este încălzită cu azotul preluat din coloana de presiune, apoi cu același azot, după destinderea lui în ventilul de laminare 3, se răcește condensatorul 2. Argonul brut este introdus la mijlocul coloanei. Azotul, în cea mai mare parte, părăsește coloana pe la partea superioară, iar argonul conținînd încă oxigen se acumulează în partea inferioară a coloanei. Eliminarea oxigenului din argon este posi-

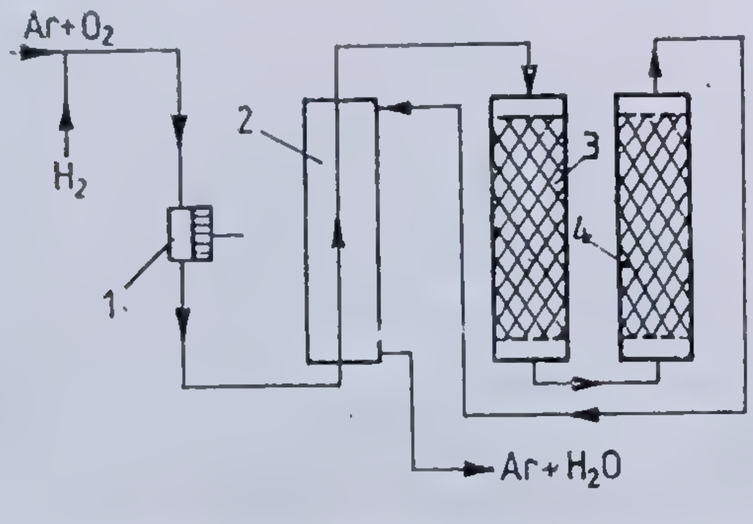


Fig. 9. Schema instalației pentru separarea oxigenului din argonul brut.

bilă printr-o nouă rectificare, dar această operațiune atrage după sine consumuri energetice foarte mari. De aceea purificarea de oxigen a argonului se efectuează pe calea chimică, într-o instalație a cărei schemă este prezentată în figura 9. Argonul cu conținut de oxigen se încălzește la temperatura ambiantă, se amestecă cu cantitatea necesară de hidrogen pentru reacția cu oxigenul și se comprimă la 150 bari cu ajutorul compresorului 1. Apoi, după ce străbate schimbătorul de căldură 2, în contracurent cu argonul pur fierbinte, amestecul gazos trece în tubul de presiune 3, umplut cu un catalizator de paladiu sau cupru, unde hidrogenul arde în oxigen la temperatura de cca 770 K, transformîndu-se în apă. Excesul de hidrogen, introdus pentru asigurarea unei eliminări complete, este îndepărtat în continuare, prin oxidare și transformare în apă, în cuptorul 4, în care se găsește oxid de cupru. Argonul pur trece prin schimbătorul de căldură 2, se usucă și se încarcă în butelii, la presiunea la care se găsește. Pentru purificarea unor cantități mari de argon se utilizează un procedeu la presiune joasă. În acest procedeu, argonul brut gazos, sub o mică suprapresiune, se amestecă cu hidrogenul, se încălzește la 770 K într-un cuptor umplut cu un catalizator de paladiu sau cupru, purificîndu-se astfel de oxigen. Excesul de hidrogen, cît și azotul din argon, se separă apoi într-o coloană ca din figura 8, în care argonul pur, lichid, se colectează în partea inferioară a coloanei. De aici argonul este preluat, trecut printr-un vaporizator, comprimat cu o pompă care funcționează la temperaturi joase și umplut în butelii. Față de procedeul purificării argonului la presiunea înaltă, procedeul la presiunea joasă prezintă avantajul că procentul de oxigen din gazul ce urmează să fie purificat poate fi mai mare decît în primul caz. *V.* și *Argon.* 2) *Separarea kriptonului și a xenonului* din aerul atmosferic se poate realiza mult mai ușor decît cea a argonului, deoarece temperaturile lor de fierbere sînt mult mai ridicate decît ale celorlalte componente ale aerului și pentru că Kr și Xe sînt solubile în *a.l.* Aceste gaze se pot separa ca produse secundare la obținerea oxigenului sau azotului din aer. În figura 10 este prezentată schema instalației pentru obținerea Kr și Xe ca produse secundare. Cele două gaze nobile se acumulează în partea de jos a coloanei superioare de presiune 1. Separarea amestecului de O_2 + Kr + Xe are loc într-o coloană separată 2. Ca purtător de căldură în vaporizatorul 3 al coloanei 2 se utilizează vaporii de aer ce provin de la coloana de presiune. Ca agent de răcire, în condensatorul 5, este utilizat aerul, care, în prealabil, a fost destins în ventilul de laminare 4. Ca rezultat al rectificării în calota coloanei 2 se colectează oxigenul, iar în partea ei de jos se adună o soluție de Kr și Xe în oxigen. Îndată ce atinge o concentrație de maximum 0,1% kripton și xenon, această soluție cu gaze nobile trebuie evacuată, deoarece urme de hidrocarburi (metan, acetilenă), care impurifică aerul atmosferic, se concentrează și ele în această soluție, iar cu oxigenul lichid formează amestecuri periculoase, care pot provoca explozii violente. De aceea soluția din coloana 2 este trecută în vaporizatorul 6, unde se gazeifică total. Prin intermediul gazometrului tampon 7, gazul este trecut în cuptorul 8 umplut cu oxid de cupru și încălzit electric, pentru oxidarea, fără pericol, a hidrocarburilor. Dioxidul de carbon format este absorbit în vasul 9, care conține o soluție alcalină. După uscare, amestecul gazos trece într-o altă coloană de rectificare, unde concentrația în Kr și Xe ajunge la 50—75%. Pentru purificarea înaintată

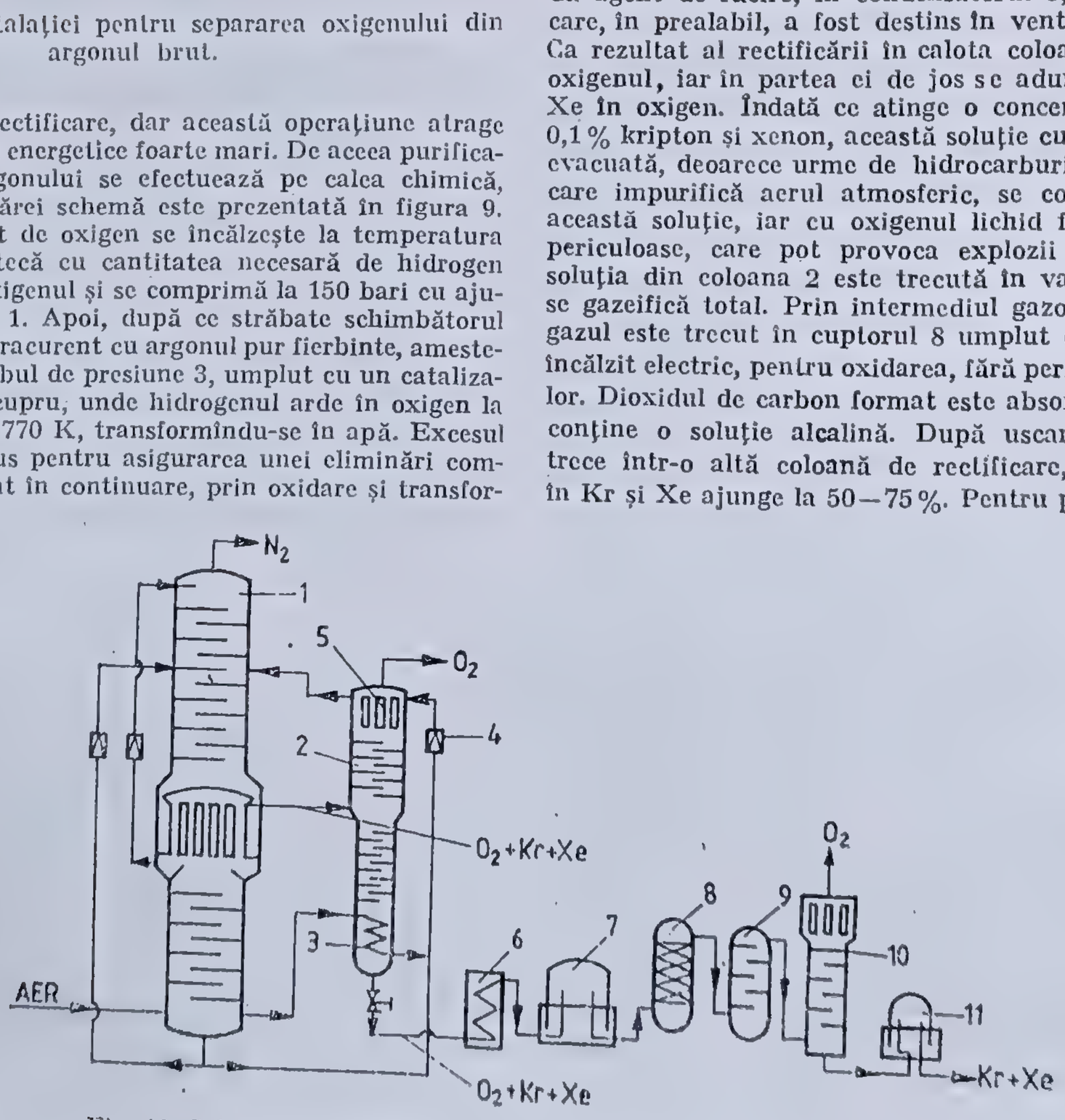


Fig. 10. Schema instalației pentru separarea kriptonului și a xenonului.

a amestecului, oxigenul se leagă cu o cantitate echivalentă de hidrogen, iar azotul se adsoarbe în pilitură de magneziu la 725 K. Eventualele urme de hidrocarburi și hidrogen sînt oxidate prin trecerea gazului peste oxid de cupru la 700 K. După eliminarea produselor de ardere, gazul pur este comprimat sub o presiune de 50 bari în butelii de oțel. Un astfel de gaz conține 92—96% vol. de Kr și 4—8% vol. de Xe. Separarea amestecului în componente pure se poate face

prin adsorbţie repetată pe cărbune activ răcit şi desorbţie fracţionată. Se obţin astfel: 99% Kr cu 1% Xe, respectiv 99% Xe cu 1% Kr. Kriptonul şi xenonul pot fi separate din aer şi ca produse principale, ocolind operaţiile de separare a oxigenului şi azotului. Ideea de a separa gazele nobile grele din aer ca produse principale a avut-o Georges Claude la începutul experimentărilor sale. Problema ce trebuia rezolvată era găsirea unui procedeu care să permită prelucrarea unor cantităţi mari de aer cu consumuri cît mai reduse de

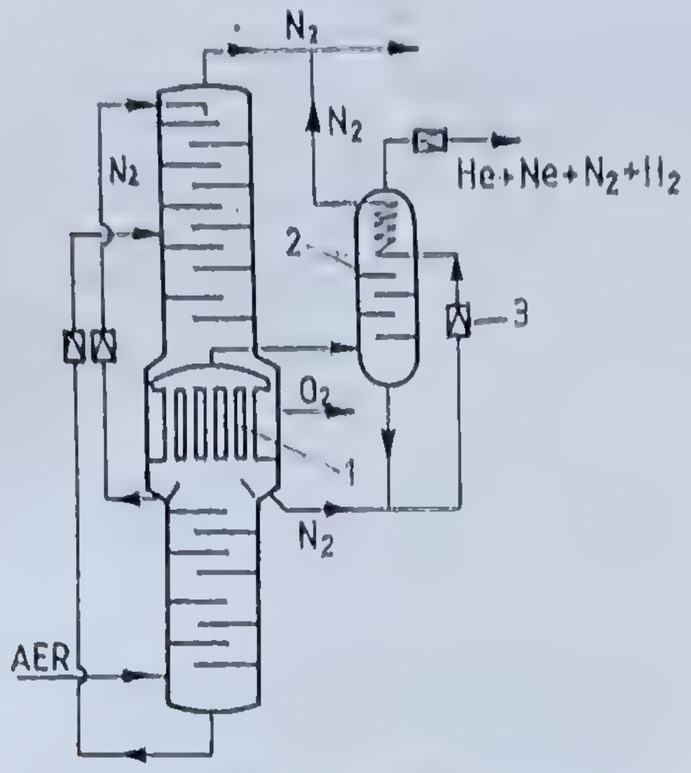


Fig. 11. Schema instalaţiei pentru separarea heliului şi a neonului.

energie. Abia prin introducerea regeneratoarelor tip Fränkl şi a turbinei în tehnica temperaturilor joase s-au realizat primele instalaţii pentru acest scop şi la a căror perfecţionare se lucrează continuu. *V. şi Kripton şi Xenon.* 3) *Separarea heliului şi a neonului.* În figura 11 este prezentată schema instalaţiei de separare a heliului şi neonului. Sub calota condensatorului 1 al coloanei de rectificare a aerului, se acumulează heliul, neonul şi hidrogenul în stare gazoasă, deoarece aceste gaze, chiar la temperatura cea mai joasă din coloană, de 96 K, se găsesc încă departe de temperatura lor critică. Alături de aceste gaze se găseşte o apreciabilă cantitate de azot. Pentru mărirea concentraţiei de He şi Ne din gazul rezidual, acesta este trecut într-o coloană suplimentară 2, unde este răcit de o serpentină prin care circulă azotul preluat de la coloana principală de presiune şi destins în ventilul de laminare 3. În interiorul coloanei 2, azotul se lichefiază şi se separă din amestecul gazos, scurgîndu-se peste talerele coloanei. Astfel prin efectul rectificării, cea mai mare parte din azot se separă din amestecul gazos, care se îmbogăţeşte în gaze nobile. Acest amestec îmbogăţit are următoarea compoziţie: He 10%, Ne 40%, H_2 1%, N_2 40%. Din acest amestec He şi Ne pot fi separate prin diferite metode. Astfel azotul poate fi eliminat prin adsorbţia sa în pilitura de magneziu la 725 K. Purificarea de hidrogen poate fi realizată prin oxidarea acestuia, la 700 K, pe oxid de cupru. Separarea heliului de neon se poate face fie prin adsorbţia amestecului pe cărbune activ şi desorbţia fracţionată, fie prin „îngheţarea" neonului din amestec, cu ajutorul hidrogenului lichid. Obţinerea industrială a heliului din aerul atmosferic este frînată de concentraţia prea mică a acestui gaz. De aceea o atenţie deosebită se acordă unor gaze naturale, în care heliul se găseşte în concentraţii între 1,0 şi 7,5%, şi din care poate fi separat cu mai mare eficienţă. *V. şi Heliu şi Neon.*

Bibl.: Negoiu, D., Kriza A., *Poluanţii anorganici în aer*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1977; Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*, Masson V. I. et Cie Éditeur Paris, 1956; Sankov, A. A., *Geochimie*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1954 (trad. din limba rusă); Winnacker, K., Küchler, L., *Tehnologie chimică anorganică*, vol. I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1962; *Kratkaia himiceskaia enţiklopedia*, vol. I, Ed. Sovetskaia enţiklopedia, Moskva, 1961; *Procese şi aparate în industria chimică*, editat de M.I.Ch., Ed. Tehnică, Bucureşti, 1959; Mănescu, S. ş.a., *Chimia sanitară a mediului*, vol. I, Ed. Medicală, Bucureşti, 1978.

AERARE, operaţie de introducere a aerului în bazine sau incinte care conţin lichide. Scopul **a.** este aportul de oxigen în masa lichidului permiţînd transformarea chimică sau biochimică a unor substanţe din lichid (v. *Biotehnologie*). Este utilizată şi în epurarea apelor reziduale. Realizarea **a.** se face cu dispozitive de insuflare a aerului (barbotoare, ţevi perforate, duze) şi cu dispozitive de repartizare cît mai uniformă a acestuia (straturi granulare, grătare, amestecătoare). Pentru tratarea apelor reziduale, transferul de masă realizat prin contactul aer-lichid este apreciat măsurînd puterea necesară transferării unei anumite cantităţi de oxigen pur, în condiţii atmosferice standard, în apa total neaerată, ceea ce echivalează cu o diferenţă de concentraţie de 9,17 ppm. În condiţiile existente în instalaţiile de aerare a apelor reziduale, transferul de oxigen are valori diferite de cele determinate ca mai sus pentru apă pură. Raportul dintre cele două valori, notat cu α, variază între 0,5 şi 3:

$$\alpha = \frac{\text{Oxigen transferat în apa supusă epurării}}{\text{Oxigen transferat în apa pură}} \qquad (1)$$

Valorile practice mai răspîndite sînt de cca 0,9. Transferul de oxigen este direct influenţat de factori cum sînt prezenţa substanţelor tensioactive şi a particulelor solide suspendate în lichid. S-a demonstrat că menţinerea suspensiilor solide (deci împiedicarea sedimentării ce reduce în bună măsură convecţia lichidului în zonele de la baza bazinului, care devin astfel zone moarte, neaerate) asigură în bună măsură eficienţa **a.** În acest scop se folosesc amestecătoare rotative, preferîndu-se cele cu dimensiuni mari şi cu viteze mici de rotaţie, care produc un debit „pompat" de fluid mai mare pentru aceeaşi putere consumată, decît dispozitivele mici, cu turaţii ridicate. De asemenea, temperatura provoacă, prin creşterea sa, eliminarea oxigenului reţinut în apă. Variaţia concentraţiei de saturare cu oxigen a apei, C_s, cu temperatura este, pentru temperaturi cuprinse în intervalul 278 K—303 K,

$$C_s = 14{,}18/T, \text{ ppm } O_2.$$

Bibl.: Zarnea, G., Mencinicopschi, Gh. şi Brăgărea, St., *Bioingineria preparatelor enzimatice microbiene*. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982.

AEROFOIL, EFECT~, fenomen observat la curgerea dispersiilor fluid-solid. Aşa cum rezultă din figura 1, forţele

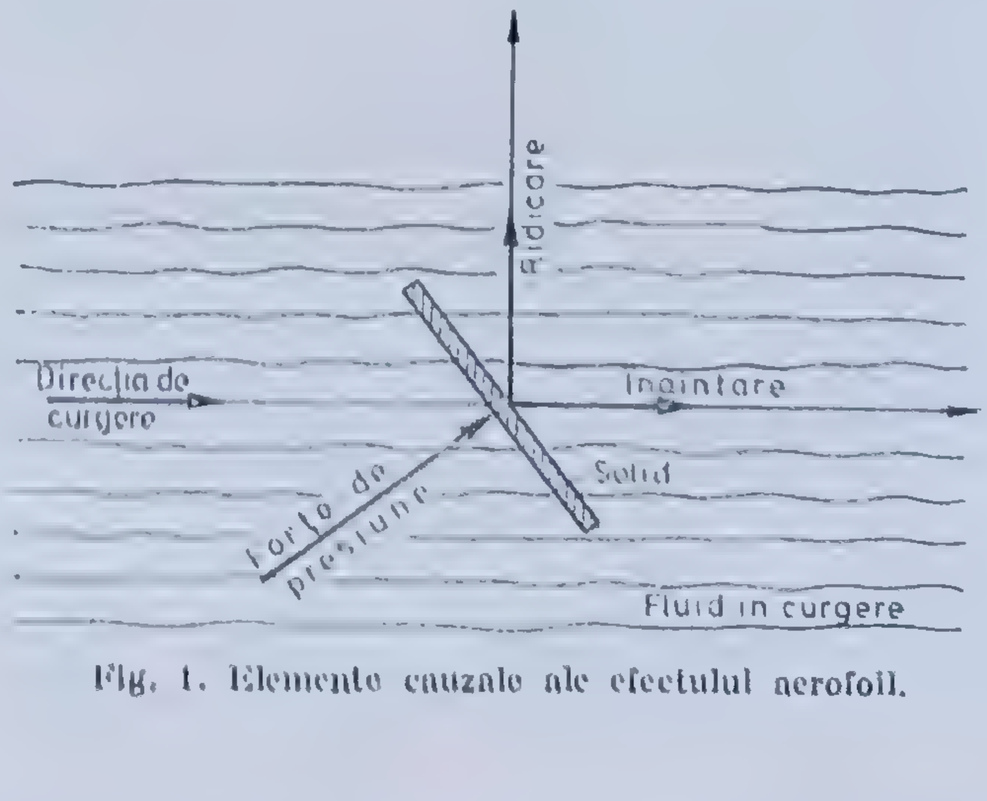


Fig. 1. Elemente cauzale ale efectului aerofoil.

datorate presiunii fluidului în mișcare, normale la suprafața unor particule solide, se descompun după două direcții, una paralelă cu direcția generală de curgere a fluidului și cealaltă perpendiculară pe această direcție. Efectul acestei ultime componente este deplasarea pe verticală a particulei. Asimetrii în distribuția componentelor forțelor ce acționează în astfel de sisteme pot apare și datorită gradienților de viteză în secțiunea de curgere a conductelor, de exemplu. Efectul explică unele abateri de la legile sedimentării. V. și *Sedimentare*.

Bibl.: Coulson, J. M. și Richardson, J. R., *Chemical Engineering*, Pergamon Press, Londra, 1968.

AEROSOLI, sisteme disperse de particule solide sau lichide în gaze, relativ stabile în timp. Procesele de coalescență, coagulare și de sedimentare sub acțiunea gravitației alterează în permanență caracteristicile a. Particulele ce pot constitui a. sînt în general cele ale căror viteze de sedimentare sînt mai mici decît 25 cm/s. A. apar în procesele industriale, dar însoțesc și alte activități umane sau pot fi generați pe cale naturală (praf, fum, ceață). Limita inferioară a numărului de particule prezente în 1 cm³ de gaz care să definească sistemul respectiv ca a. este arbitrară. O concentrație de 10^4 particule de 1 μm/1 cm³ nu e sesizabilă deși poate avea efecte cumulative nedorite asupra organismului. A. sînt caracterizați cantitativ de timpul de înjumătățire (timpul necesar ca jumătate din particulele dispersate să se sedimenteze, vezi tabelul 1) și de viteza limită de sedimentare calculată cu formula lui Stokes (v. *Sedimentare*), dată pentru cîteva diametre de particule, considerate sferice, în tabelul 2. Coagularea a. este accelerată de acei factori ce intețesc mișcarea browniană (turbulență, ridicarea temperaturii). Coagularea a. este caracterizată cantitativ de coeficientul de coagulare, *H*, care pentru a. considerați monodispersi este:

$$H = \frac{4kT}{3\eta}\left(1 + \frac{0{,}9l}{r}\right) \qquad (1)$$

k — constanta lui Boltzmann, $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ erg/s; η — viscozitatea gazului (aer) în dyn·s/cm²; T — temperatura absolută, K; l — drumul liber mijlociu al moleculelor de gaz; r — raza particulelor dispersate. Valorile reale ale lui *H*, pentru sisteme polidisperse, sînt în general de 2—10 ori mai mari decît *H* calculat cu relația dată. Rezultatul aglomerării particulelor pot fi particule cvasisferice de dimensiuni mai mari dar și structuri tridimensionale ramificate, cu mare rezistență aerodinamică și avînd densitatea aparentă de cca 1/10 din cea a solidului ce le alcătuiește. Coagularea este accelerată de fenomenele electrice ce însoțesc a., ceea ce face posibilă distrugerea a. prin precipitare electrostatică. Sarcinile electrice (ionii, electronii) sînt induse chiar în momentul formării particulelor și fracția de particule încărcate inițial este foarte diferită (cca 5 % în cazul fumului de joasă temperatură; cca 90 % din particulele de MgO rezultate din arderea Mg). Deși numărul sarcinilor pozitive este egal cu cel al sarcinilor negative, există posibilitatea ca, local, să se creeze acumulări de sarcini de un anumit semn. Interacțiunile electrice ale particulelor de a. încărcate cu ionii din aerul atmosferei (cca 1 700 ioni de ambele sarcini, la 1 cm³ aer) duc la un echilibru electrostatic. Proprietățile de absorbție, refracție și dispersie a radiației electromagnetice explică unele fenomene naturale. Supuși unei diferențe de temperatură, a. prezintă fenomenul numit termoforeză, prin care, în urma mișcării browniene neuniforme, particulele se deplasează spre zona rece a cîmpului, unde se depun. Studiul a. este justificat de:

1) Arderea combustibililor solizi sau lichizi, dispersați în particule de mici dimensiuni; a. înlesnesc propagarea flăcării. Acest avantaj devine un pericol important la locurile de muncă unde prezența a. de materii combustibile poate duce, prin autoaprindere, la explozii. Acest pericol e cu atît mai mare cu cît particulele dispersate sînt mai fine, iar autoaprinderea poate fi provocată de diferențe de potențial electric create între a. și obiecte incorect împămîntate;

2) Sursele industriale de a. atmosferici, care sînt totodată cele mai importante surse poluante. Stabilirea zonei contaminate și a concentrației fazei disperse, poluante, se face experimental sau prin calcul. Într-un sistem de coordonate carteziene, cu originea 0 situată în sursa de poluare (de exemplu vîrful unui coș de evacuare de înălțime *H*) cu axa x pe

Tabelul 1

Timpul de înjumătățire a numărului de particule dispersate (în minute)

Diametrul particulelor solide, μm	Numărul de particule aflate într-un cm³ de sistem dispers				
	10^5	10^6	10^7	10^8	10^9
2	500 min	50	5	0,5	0,05
0,2	300	30	3	0,3	0,03
0,02	167	17	1,7	0,17	0,017
0,01	50	5	0,5	0,05	0,005

Tabelul 2

Viteza de sedimentare pentru sfere solide constituind dispersii în atmosferă (în cm/h)

Diametrul particulei solide, μm	Viteza de sedimentare, cm/h, pentru diferite densități ale particulelor solide		
	$\rho = 1\,000$ kg/m³	$\rho = 1\,500$ kg/m³	$\rho = 2\,000$ kg/m³
10	1 087	1 630	2 170
1	12,5	18,7	25
0,1	0,308	0,462	0,62
0,01	0,0242	0,0363	0,048

direcția vîntului, cu axa z normală la sol și axa y perpendiculară pe planul xOz, concentrația locală a unui poluant, în mg/l este, după Sutton:

$$c(x,y,z) = \frac{Q}{\pi v_0 C_y C_z x^{2-n}} \exp\left(-\frac{y^2}{C_y^2 x^{2-n}}\right)\left\{\exp\left(-\frac{(z-H)^2}{C_z^2 x^{2-n}}\right) + \right. \quad (2)$$
$$\left. + \exp\left(-\frac{(z+H)^2}{C_z^2 x^{2-n}}\right)\right\}$$

unde: Q — puterea de emisie a sursei, g poluant/s; c — concentrația poluantului în punctul de coordonate (x, y, z); v_0 — viteza medie a vîntului m/s; C_y, C_z — coeficienți de difuzie turbionari, pe direcțiile y, z; n — parametru de turbulență, avînd valori cuprinse între 0,2—0,5 pentru diferite stări ale atmosferei. El poate fi calculat și cu relația:

$$n = \frac{2 \lg \frac{v}{v_0}}{\lg\left(\frac{vH}{v_0 H_1}\right)} \quad (3)$$

unde: v și v_0 — vitezele vîntului (m/s) la înălțimile H (a coșului) și H_1 (de referință). Coeficienții C_y, C_z, pentru înălțimi H uzuale ($H = 25$ m) au valori egale, date în tabelul 3. Acestei formule, deduse din teoria difuziei de Sutton, literatura îi adaugă altele mai exacte dar caracteristice unor zone geografice restrînse în jurul surselor majore de poluare, formule ce țin cont de relief, de tipul n. poluanți etc. În deducerea înălțimii coșurilor de evacuare se vor lua în calcul, pe lîngă elementele dictate de tehnologia pe care coșul o servește, cele indicate de controlul poluării atmosferei. Înălțimea H totală a coșului va rezulta din adăugarea unei suprainălțări Δh rezultată din calculul de poluare, la înălțimea h calculată pe considerente tehnologice (răcire, gaze, tiraj). Formula lui Stümke pentru suprainălțarea Δh este:

$$\Delta h = 1{,}5 \frac{v_e}{v_0} d + \frac{65}{v_0} d^{3/2} \left[\frac{T_g - T_a}{T_g}\right]^{1/4}, \text{ [m]} \quad (4)$$

v_e — viteza gazelor la ieșirea din coș, m/s; d — diametrul coșului la ieșire, m; T_g, T_a — temperaturile gazelor și aerului la ieșirea din coș. Metodele de investigare ale n. folosesc absorbția și dispersia luminii, studiul microscopic, colectoare și filtre complexe, analiza chimică. În România, Legea 9/1973 include normative privind protecția mediului înconjurător.

Bibl.: Ursu, P. D. și alții, *Protejarea aerului atmosferic*, Ed. Tehnică, București, 1978.

AEROSOLI RADIOACTIVI, substanțe radioactive în stare gazoasă, cum sînt de exemplu emanațiile radioactive: radonul și toronul sau radioizotopii gazelor rare Kr, Ar, Xe ori cei ai iodului și bromului (care au valori ridicate ale presiunilor de vapori, deci tendință mare de vaporizare), precum și tritiul în stare gazoasă și unii produși de fisiune care formează n. r. De asemenea și substanțele radioactive în stare lichidă, fin dispersate în aer, pot forma aerosoli radioactivi.

A. r. *și, în general, toți aerosolii sînt sisteme de particule solide sau lichide, dispersate în aer, la nivel molecular și atomic.* Forma geometrică a acestor particule de cele mai multe ori este neregulată, dar, în calcule și teorie, aceasta este considerată a fi sferică. Cercetările asupra **a. r.** au dovedit că aceștia sînt formați din agregate de atomi sau molecule care în cele mai multe cazuri sînt înconjurate de molecule polare ale substanțelor neradioactive, aflate în același mediu cu radioizotopii respectivi. Formarea de **a. r.** are loc de asemenea și prin adsorbția moleculelor (atomilor) substanțelor radioactive pe particule străine aflate împreună în același mediu. Atît în stare lichidă, cît și în stare gazoasă, particulele de aerosoli radioactivi posedă sarcini electrice, ceea ce permite sedimentarea lor într-un cîmp electric.

Tabelul 3

Coeficienți de difuzie în relația lui Sutton: $C_y = C_z$

n	Înălțimea deasupra solului, m			
	25	50	75	100
0,20	0,21	0,17	0,10	0,12
0,25	0,12	0,10	0,09	0,07
0,33	0,08	0,06	0,05	0,04
0,50	0,06	0,05	0,04	0,03

Funcție de dimensiunea particulelor, **a. r.** se împart în mai multe clase [1]:

a) Particule cu dimensiuni de la cele de ordin submicronic și pînă la dimensiuni vizibile. Din această clasă fac parte prafurile fine rezultate prin șlefuire, măcinare, găurire și explozii sub presiune.

b) Particule sub 1 μm, aflate în fumul de la arderea (combustia) unor substanțe chimice și de la oxidarea la temperatura de ardere a unor metale pentru obținerea de oxizi (Pb, Zn, Mg, Fe etc.). Acest tip de particule floculează și formează agregate.

c) Particule cu dimensiuni sub 0,5 μm, care sînt de origine organică, rezultate prin arderea unor substanțe organice: uleiuri, tutun, cărbune, lemn etc., și care formează în aer un fum de genul pîclei.

d) Particule cu dimensiuni foarte mici, majoritatea fiind sub 0,5 μm, care se formează prin condensarea vaporilor de apă pe particule nucleate sau prin atomizarea unor lichide. Acest tip de aerosoli se numește ceață.

Asupra stabilității dinamice a aerosolilor din toate clasele sus-menționate acționează cu preponderență cel puțin 3 factori: sedimentarea gravitațională, formarea de agregate și mișcarea browniană (difuzia).

Cînd o particulă de aerosol se află în aer, forța gravitațională îi imprimă o mișcare pe o direcție mediată pe verticală în jos pe cînd forța ascensională caută să-i dirijeze mișcarea pe verticală în sus. În ambele sensuri de mișcare, rezistența aerului este un factor de încetinire. Particula se va sedimenta, cu o viteză constantă, atunci cînd forța gravitațională ($\rho_p g V_p$) va fi echilibrată de suma forțelor ascensională ($V_p \rho g$) și de rezistență a aerului ($C_x A_p \rho f_p^2/2$). Viteza de sedimentare a unei particule de aerosol radioactiv variază funcție de condițiile de curgere a aerului, existente în acel timp, adică, dacă există o mișcare luminară de aer, intermediară sau turbulentă. Astfel, viteza constantă de sedimentare este dată de relația

(1) bazată pe legea Stokes :

$$\rho_p g V_p = V_p \rho g + \frac{C A_p \rho f_p^2}{2} \qquad (1)$$

în care ρ_p este densitatea particulei, ρ — densitatea mediului în care se mișcă particula, V_p — volumul particulei sferice, g — constanta de accelerație gravitațională, A_p — aria proiectată a unei particule sferice, f — viteza de mișcare a particulei p, C — coeficientul de rezistență a mediului care este funcție de numărul Reynolds.

Din relația (1) se poate deduce viteza terminală de sedimentare a unei particule de aerosol radioactiv (sferică) prin cădere liberă :

$$f_p = \sqrt{\frac{4gD(\rho_p - \rho)}{3C\rho}} \qquad (2)$$

unde D reprezintă diametrul particulei sferice. Relația (2) reprezintă cazul general și ca poate să sufere modificări, funcție de condițiile de curgere a mediului : laminară, intermediară sau turbulentă.

a) *Curgere laminară.* Viteza terminală de sedimentare prin cădere liberă a particulei de aerosol (sferică) se calculează cu ajutorul relației :

$$f_p = \frac{gD^2(\rho_p - \rho)}{18\mu}; \quad \text{cînd } Re < 3 \qquad (3)$$

unde μ este viscozitatea aerului, Re este numărul ce reprezintă criteriul după care o curgere laminară (în straturi) a unui fluid trece în curgere turbulentă. Se exprimă prin raportul dintre viteza de curgere a fluidului (m/s) înmulțită cu diametrul hidraulic (m) și coeficientul de viscozitate a fluidului respectiv (m^2/s).

b) *Curgere turbulentă.* Conform legii lui Newton pentru curgerea turbulentă în aer, viteza terminală de sedimentare a particulei de aerosol radioactiv este dată de relația :

$$f_p = 1{,}74\sqrt{\frac{gD(\rho_p - \rho)}{\rho}} \qquad (4)$$

pentru care numărul $Re > 10^3$ și în care valoarea coeficientului C de rezistență este de 0,44 introdus în relația (2).

c) *Curgere intermediară.* Viteza terminală de sedimentare este determinată cu ajutorul relației (2), în care valoarea lui C este substituită cu $\frac{14}{Re}$ și unde $3 < Re < 10^3$.

Mișcarea browniană îi imprimă particulei de aerosol radioactiv o deplasare haotică și intensitatea ei variază funcție de diametrul particulei, fiind susținută și de alte forțe ce acționează în acel mediu, ca : forța de gravitație, forțele electrostatice etc., sau este încetinită de rezistența mediului (viscozitatea mediului) și de alți factori.

Deoarece particulele de aerosoli, inclusiv cei radioactivi, în realitate au forme geometrice diferite de cea sferică folosită de obicei în calcule și teorie, pentru simplitate, în calculele exacte se ia în considerare „diametrul aerodinamic echivalent". Acesta este asemuit cu diametrul unei particule sferice cu densitatea egală cu unitatea și care are o viteză de sedimentare egală cu cea a particulei în cauză, de formă neregulată. Măsurătorile de dimensiuni ale unor particule cu forme neregulate, cît și ale unor particule sferice de densități identice cu ale primelor, avînd ambele aceeași viteză de sedimentare, au dovedit că primele au un diametru de 1,33—1,67 ori mai mare decît cel al particulelor sferice de aceeași densitate. O serie de produși de fisiune în stare gazoasă, cînd în mediul respectiv se află abur fierbinte (accident nuclear), sînt condensați și supuși procesului de agregare, depunîndu-se pe suprafața corpurilor cu care au venit în contact. De exemplu, în cazul iodului radioactiv, rata de depunere a acestuia este estimată cu ajutorul relației [2] :

$$\frac{dC}{dt} = -\left(\frac{S}{V_0}\right) k_e C \qquad (5)$$

unde C este concentrația iodului în aer; V_0 — volumul incintei în care se află aerul ce conține iod radioactiv, cm^3 ; S — suprafața de contact, cm^2 ; k_e — coeficient care ține seama de temperatură și presiune.

Bibl. : Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, cap. 6, Ed. Academiei RSR, București, 1976.

AFINARE, operațiune menită să furnizeze, în principal, metale pure. Ea este o etapă în procesul de elaborare a metalelor și de obicei face parte din procesul tehnologic al acestora. Cele mai utilizate procedee de afinare sînt cele pirometalurgice, și anume : oxidarea, dezoxidarea, licuația, segregația, diluarea și altele.

Oxidarea. În cazul unui metal impurificat cu elemente ce-l preced în seria tensiunilor, purificarea prin oxidare pirometalurgică se realizează cu atît mai bine cu cît diferența „de noblețe" dintre metalul principal și impurități este mai mare. Operațiunea se execută în cuptoare speciale sub acțiunea oxigenului sau a unor substanțe chimice oxidante, ce vor oxida de preferință impuritățile. Pe această cale se îndepărtează fierul și zincul din cupru ; zincul, stibiul și arsenul din plumb etc. Purificarea nu se poate realiza dacă impuritățile sînt mai nobile decît metalul principal. De exemplu, nu se pot îndepărta prin oxidare bismutul din plumb sau

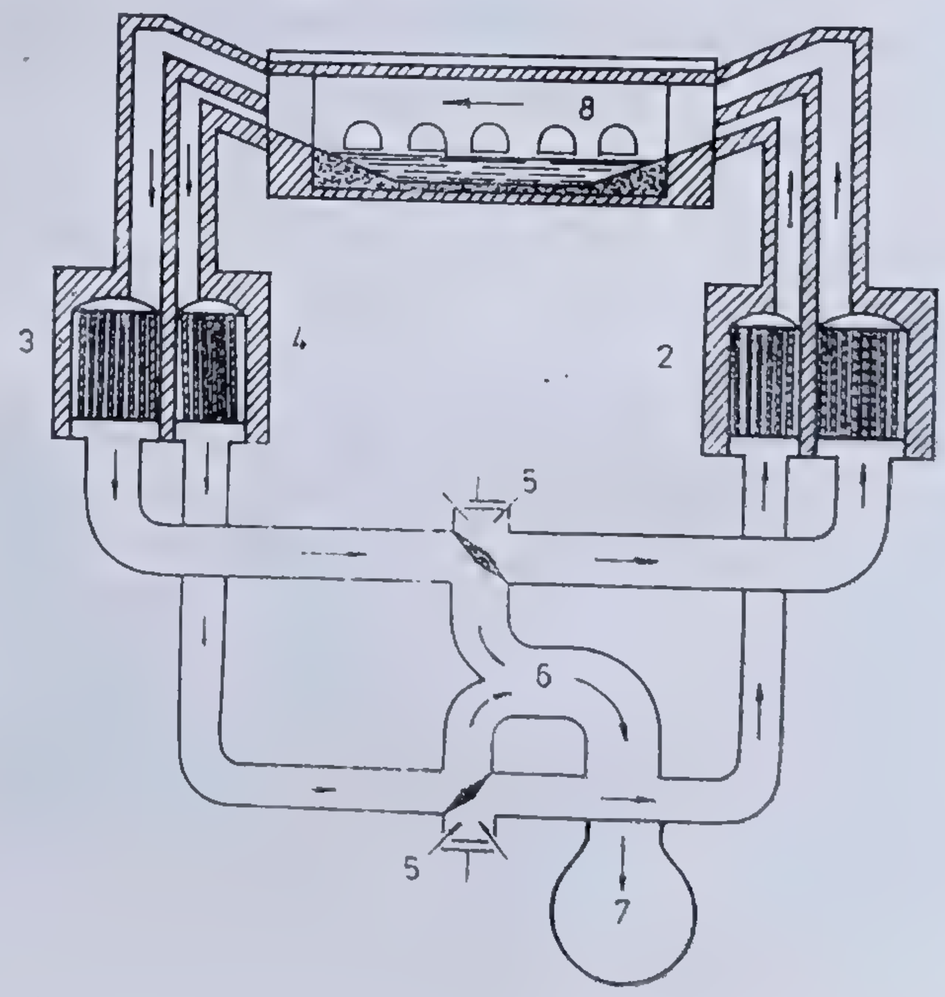


Fig. 1. Schema de funcționare a cuptorului Siemens—Martin; 1,2 3,4—camere regeneratoare; 5—gaze de combustie; 6—gaze arse; 7—coș; 8—cuptor.

aurul și argintul din plumb sau cupru. Procedeul care micșorează conținutul de C, P, S, Si și Mn la transformarea fontelor în oțel, sau care transformă matele în cupru se numește *convertizare* (v. *Convertizare*). Pentru transformarea fontei în oțel se folosește *procedeul Siemens-Martin*, care utilizează cuptoare cu vatră, încălzite cu combustibili, în care oxidarea impurităților se realizează prin adaos de fier vechi cu conținut de oxid feros. Excesul de FeO se distruge cu ajutorul dezoxidanților (Al, Si, Mn etc.) (fig. 1). În cazul separării metalelor nobile (Au, Ag) de impuritățile însoțitoare se utilizează un

procedeu pirometalurgic, care le oxidează sub acțiunea unui curent de aer cald (v. *Cupelație*).

Dezoxidarea. Așa cum rezultă, metalele, în procesele pirometalurgice, conțin o cantitate de oxigen în soluție, fiind totodată impurificate cu proprii lor oxizi. Adăugînd substanțe mai avide de oxigen decît metalul gazdă, oxidul metalic se reduce, iar noul oxid format se ridică la suprafață în zgură, putînd fi îndepărtat. De exemplu, în cursul elaborării oțelului, odată cu scăderea conținutului de carbon, crește conținutul de oxigen, respectiv de oxid feros în baia metalică. Dezoxidarea se realizează prin două procedee ce se aplică succesiv: procedeul difuziei și al precipitării. Micșorarea conținutului de oxigen și oxid feros în procedeul difuziei se obține prin intermediul zgurilor care conțin substanțe cu mare afinitate pentru oxigen, cum sînt: cocsul, ferosiliciul, aluminiul și altele. Deoarece oxigenul este solubil atît în zgură cît și în oțel, el se repartizează între acestea conform raportului ce definește constanta de repartiție $K_{(O)}$:

$$K_{(O)} = \frac{a_{(O)}}{a_{[O]}}$$

unde: $a_{(O)}$ este activitatea oxigenului în zgură, iar $a_{[O]}$ — activitatea oxigenului în oțel lichid. De aceea, micșorîndu-se conținutul de oxigen în zgură, pentru menținerea constantă a raportului de repartiție, scade conținutul de oxigen în oțel prin difuzarea lui din baie în zgură, producîndu-se dezoxidarea. Procedeul precipitării constă din introducerea dezoxidanților în oțel lichid. Oxidul format constituie o fază pură care trece în zgură. Printre dezoxidanții uzuali, cel mai utilizat este siliciul (ferosiliciul, silicomanganul, silicocalciul etc.), cu o putere de dezoxidare sensibil mai mare decît a manganului, cel mai slab dintre dezoxidanți. Aluminiul (pulbere, feroaluminiu etc), deși este un dezoxidant mai puternic decît siliciul, se folosește numai pentru completarea dezoxidării. Puterea de dezoxidare scade în ordinea:

Ca> Be> Zn> Al> Ti> B> Si> C> V> Mn> Cr

În cazul metalelor și aliajelor neferoase se utilizează dezoxidanți insolubili (de suprafață) și dezoxidanți solubili. Dezoxidanții insolubili acționează numai la suprafața de contact cu metalele și aliajele și nu se dizolvă în ele. Dintre aceștia se menționează carbonul, carbura de calciu, borura de magneziu și zgura borică pe bază de B_2O_3. Dezoxidanții solubili acționează mai eficient, dar prezintă dezavantajul că impurifică metalul cu elementul dezoxidant sau cu oxidul lui. Aceștia pot fi gazoși (H_2, CO, CH_4) sau solizi (P, Li, Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Zn, Cr). Fosforul se utilizează ca prealiaj cu 7—8,5% P. Un alt procedeu de purificare, denumit *licuație* constă din încălzirea treptată a metalului gazdă (de exemplu plumb) pînă la topire, în zgură rămînînd impuritățile cu puncte de topire mai ridicate (Zn, Cu, Au, Ag etc). (v. *Licuație*). Alteori se folosește *segregația*, un procedeu de cristalizare fracționată a metalelor topite la o temperatură înaltă (v. *Segregație*).

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Tripșa, I., Oprea, F., Dragomir, I., *Bazele teoretice ale metalurgiei extractive*, Ed. Tehnică, București, 1967.

AGAR, amestec de polizaharide din alge marine, ale căror macromolecule sînt alcătuite în principal din unități de D-galactoză și 3,6-anhidro-L-galactoză. Polizaharidele a. sînt formate din două fracții de bază: agaroza și agaropectina. Agaroza este constituită din polimeri liniari alternați alcătuiți din resturi de D-galactopiranoză și 3,6-anhidro-L-galactopiranoză. Unele resturi de D-galactopiranoză sînt sulfatate în poziția 6. Agaropectina este un amestec de polizaharide sulfatate cu structură complicată, în compoziția cărora se găsesc acid piruvic și unități de O-β-D-galactopiranozido-(1 → 1)-3,6-anhidro-L-galactoză. Structura acestor polizaharide încă nu a fost stabilită. **A.** este un produs incolor sau slab gălbui, ce se obține sub formă de plăci, granule, fulgi sau pulbere. Este insolubil în apă rece, solubil în apă fierbinte, cu care formează **geluri consistente**; se topește la 80—85°C. Se cunosc cîteva zeci de specii de alge (agarofite) care conțin **a.** sub formă de săruri cu metale alcaline sau alcalino-pămîntoase, din care se obține acesta în industrie. **A.** se întrebuințează în industria alimentară în calitate de agent gelifiant și stabilizator în medicină și microbiologie (pentru pregătirea mediilor consistente în care se cultivă microorganisme). Sin. *agaragar*.

Bibl.: Methods in carbohydrate chemistry, ed. C. L. Whistler and M. L. Wolfrom, vol. 5, New York, 1965.

AGAT, SiO_2, varietate de calcedonie, alcătuită deseori din pături succesive foarte fine de calcedonie cu structura concentric-zonară, divers colorată, prezentînd cele mai variate combinații de culori: negru cu alb (*onixul arab*), brun cu alb (*sardonixul*), roșu cu alb (*corneolul*) etc. Luciu sticlos, de ceară pînă la mat, duritatea 7, nu clivează, spărtura concoidală, *d* 2,5—2,8, p.t. 1 713°C. Nu se topește, nu este atacat de acizi, cu excepția HF cu care formează SiF_4 volatilă. Este atacat de alcalii, în special de hidroxidul de potasiu. Este răspîndit sub cele mai diferite forme și dimensiuni, în multe roci efuzive, melafire, bazalte, andezite (lame spongioase alterate). Formarea lor este legată de circulația soluțiilor coloidale concentrate de silice în aceste roci, în faza finală a activității hidrotermale. Cele mai prețioase agate se extrag din zăcămintele din India, Brazilia, Uruguai, R. F. Germania, U.R.S.S. etc. Se utilizează din cele mai vechi timpuri ca piatră semiprețioasă. Agatul tehnic este utilizat mult în mecanica de precizie la confecționarea lagărelor, a prismelor de sprijin, a pietrelor de ceasornice, mojare pentru laboratoarele chimice etc.

AGENȚI ANTIDETONANȚI v. **ANTIDETONANȚĂ.**

AGENȚI DE ADAOS ELECTROCHIMICI, substanțe a căror prezență în băile galvanice în concentrații foarte mici produce efecte pronunțate asupra proprietăților depunerii metalice. Numărul lor este nelimitat și cunoașterea acțiunii lor, favorabilă sau defavorabilă, justifică utilizarea cu folos sau eliminarea lor. Efectele constatate sînt legate de luciu, compactizare, nivelare, modificarea proprietăților fizico-mecanice sau de structură. Uneori, urmărind un singur efect, în baia electrolitică nu se adaugă decît un agent, dar alteori prezența simultană a doi sau a mai multor agenți se soldează cu modificarea mai multor caracteristici. Valoarea comercială a acestor agenți este atestată de numărul mare de brevete care acoperă domeniul.

— *Agenți de luciu.* Substanțe organice sau anorganice prezente în concentrații mici, care contribuie la formarea unor depuneri galvanice compacte, aderente și avînd structuri deosebit de fine și lucioase; deoarece ele se consumă în timpul galvanizării, se impune regenerarea lor. Se presupune că, în general, depunerile lucioase sînt legate de adsorbția adaosurilor de luciu pe catod, dar se cunosc și cazuri cînd luciul este condiționat de formarea unor straturi viscoase în proximitatea catodului (coloizi organici, cum ar fi gelatina ș.a., a căror acțiune depinde esențial de *p*H), de o reacție chimică la catod (fenolii, hidrochinona, aldehidele, hidroxilamina sau glucoza, în băile de zincare acidă; sulfatul de aluminiu, în băile de zincare pe bază de sulfat sau clorură, împiedică formarea $Zn(OH)_2$; apa oxigenată și azotații, în băile de nichelare împiedică formarea bulelor de hidrogen etc.), de codepunere (adaosul de ioni Co^{2+} la un electrolit de nichelare conferă depunerii compactitate, uniformitate, caracter microcristalin și rezistență mărită la coroziune). De cele mai multe ori, adaosurile de luciu sînt specifice băii electrolitice utilizate, dar se cunosc și cazuri cînd ele au efecte favorabile în mai multe tipuri de electroliți. Astfel, zaharina

se întrebuințează atît în electroliții de nichelare de tipul Watts (v. *Nichelare*) și băi cu sulfamat, cît și în băi de zincare slab acidă sau cuprare cianurică. Furfuralul și alcoolul furfurilic constituie adaosuri eficiente pentru mărirea luciului nu numai în electroliții de nichelare ci și în electroliții cianurici de zincare, în electroliții de zincare pe bază de hexametafosfat și în băi acide de cositorire și cuprare cianurică.

— *Agenți de compactizare.* Substanțe care favorizează depunerea fin granulată și evită formarea cristalelor arborescente. Gelatina sau cleiul în băile acide de cositorire, sulfatul de magneziu sau acidul gliceroboric în băile de nichelare Watts (v. *Nichelare*), sulfatul de aluminiu în băile acide de zincare constituie exemple de agenți de compactizare.

— *Agenți de nivelare.* Din cauza deosebirii dintre distribuția primară și cea secundară (reală) a densității de curent și datorită intervenției unor reacții electrochimice paralele, electrodepunerea metalelor nu este netedă și profilograma (secțiune transversală în depunerea catodică) prezintă neregularități sinusoidale, în dinți de fierăstrău sau de altă geometrie (v. *Galvanotehnică*). Pentru aprecierea nivelării profilului, se introduce un parametru P care se definește prin derivata parțială a densității de curent în raport cu grosimea stratului de difuzie. Se cunosc electroliți cu putere nivelantă pozitivă ($P > 0$) și cu proprietăți antinivelante ($P < 0$). Mecanismul nivelării este extrem de complex și implică, pe lîngă transportul difuziv al adaosului, adsorbția lui pe suprafața electrodului, urmată de transformarea lui electrochimică în produși de reducere, încorporarea în depozitul catodic sau desorbția și difuzia spre faza de volum a electrolitului, a produșilor de reducere. Nu sînt excluse nici interacțiuni specifice ale adaosului și produșilor de reducere, rezultați din el, cu ionii care se depun. De aceea, mecanismul de depunere poate să difere de la un punct la altul de pe suprafața catodului. Deoarece viteza de transformare a agenților de nivelare este controlată difuziv, rezultă că și adsorbția (electroadsorbția) și stimularea (respectiv inhibarea) procesului de depunere a metalului sînt controlate difuziv. Adsorbția adaosului de nivelare se poate evidenția prin determinarea capacității diferențiale a stratului dublu de la interfața electrod/electrolit; în condiții galvanostatice se constată o scădere a capacității diferențiale, în prezența agentului de nivelare. Majoritatea agenților de nivelare fac parte din categoria compușilor organici și, de cele mai multe ori, se utilizează în amestecuri; ionii anorganici dotați cu proprietăți nivelante provin de la metale capabile să se codepună cu elementul în discuție. Efectul de nivelare este posibil numai atunci cînd supratensiunea catodică pe aliaj este superioară celei de pe componentul de bază, pur.

— *Agenți care modifică proprietățile fizico-mecanice.* S-a observat că o serie de adaosuri de luciu modifică proprietățile electrice și magnetice ale depunerilor galvanice. Efectul se bucură de o deosebită atenție la depunerile de filme metalice utilizate în electronică și, din păcate, există prea puține explicații fundamentale și mult empirism. Rezistența electrică este diferit influențată și anume: la adaosurile de luciu din băile de nichelare efectele sînt minore, dar pentru adaosurile de durizare utilizate în băile de argintare, ele sînt considerabile. În ceea ce privește efectul adaosurilor asupra durității și a tensiunilor interne ale depozitului, trebuie făcute măsurători sistematice pentru fiecare baie în parte. Referitor la duritate, de exemplu, același adaos de zaharină (0,2 g/l) la diverse băi de nichelare are efecte net diferite: este indiferent în baia Watts, coboară la 64% duritatea nichelului în baia de fluoroborat și o exaltă de ~ 1,7 ori în baia de sulfamat în comparație cu durițățile înregistrate în băile respective fără adaos. Variații relative esențiale (de la 1 la 3) se observă în tensiunea la tracțiune în diverse băi de nichelare.

— *Agenți care modifică proprietăți structurale.* Structura reticulară, textura fibrelor precum și topografia superficială suferă modificări esențiale în prezența adaosurilor. Ele se pot decela prin electronografie, neutronografie, difractometrie de raze X etc., fără a se putea trage concluzii generalizatoare.

Bibl.: Oniciu, L. și Grünwald, E., *Galvanotehnica*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1980.

AGENȚI DE ARMARE, materiale ce se adaugă unui polimer în scopul îmbunătățirii unor proprietăți mecanice: rezistență la tracțiune, la șoc, la forfecare, la abraziune etc. În același timp, adăugarea lor mărește termostabilitatea și diminuează prețul de cost al produselor. **A.de a.** utilizați în industria materialelor plastice sînt în general diferiți de cei utilizați în industria de prelucrare a cauciucului. Pentru ranforsarea materialelor plastice se utilizează fibre, țesături, monofilamente, microsfere sau fulgi din diferite materiale. Acestea se aplică atît polimerilor termoplastici (polietilenă, policlorură de vinil, poliamide, polistiren, ABS etc.), cît și polimerilor termorigizi (rășini fenolformaldehidice, melaminoformaldehidice, epoxidice, poliesterice nesaturate etc.). Proprietățile materialelor plastice armate sînt determinate de proprietățile **a.de a.**, de raportul **a.de a.** polimer și de legătura ce se realizează între **a.de a.** și polimer. În funcție de natura **a.de a.** utilizați, materialele plastice armate se clasifică în: materiale armate cu fibre de sticlă, textolit (**a.de a.** sînt țesături de diferite structuri), azboplastice (**a.de a.** sînt fibre de azbest), materiale plastice stratificate (**a.de a.** este rumegușul de lemn), pertinax (**a.de a.** este hîrtia), materiale plastice armate cu fibre chimice, materiale plastice armate cu fibre carbonice, mase plastice armate cu fibre de bor, cu fibre metalice etc. *Fibrele de sticlă* au cea mai largă utilizare în armarea materialelor plastice datorită următoarelor avantaje: conferă rezistență la șoc, rezistență la tracțiune și compresiune, stabilitate dimensională, rezistență la foc, la intemperii și medii chimice agresive, rezistență la atacul microorganismelor. Au higroscopicitate scăzută, nu putrezesc, nu sînt sensibile la acțiunea radiațiilor violete sau infraroșii, au proprietăți electrice remarcabile și o extensibilitate mică. Se utilizează la armarea termoplastelor și termorigidelor sub formă de fibre, roving, fibre de sticlă tocate, pătură, pînză de diferite tipuri, benzi, șnururi sau furtun. *Microsferele de sticlă* goale sau pline, utilizate la armarea termoplastelor (polipropilenă, polistiren, ABS, poliamide) asigură: bună curgere în forme, reducerea permeabilității, contracții dimensionale mici și egale, o suprafață mai lisă, fără necesitatea de a se aplica diferite straturi de finisare, rezistență la deformare sub sarcină, la fluaj, la compresiune și la tracțiune. Aplicarea microsferelor la materialele plastice termorigide asigură creșterea rezistenței la încovoiere, la tracțiune și a modulului Young, înlătură necesitatea folosirii diferitelor tipuri de gel-coat, îmbunătățindu-se în același timp rezistența la coroziune. Utilizarea *fibrelor de azbest* drept **a.de a.** permite creșterea rezistenței la tracțiune, a stabilității dimensionale, a rezistenței la medii agresive, scade fluajul, dar se diminuează rezistența la abraziune, la îmbătrînire, se înrăutățesc proprietățile electrice și se mărește nedorit densitatea. Se utilizează la armarea rășinilor fenolice, epoxidice, poliesterice, melaminice, alilice, furanice, siliconice, PVC, poliolefine și materiale fluorurate. *Fibrele de grafit și carbon* au inerție chimică, suprafață activă, stabilitate la temperaturi ridicate, rezistență la ablațiune mare, sînt bune conducătoare de electricitate, au conductibilitate termică mare și densitate mică. Conferă materialelor plastice armate bune caracteristici mecanice, rezistență la medii agresive, conductibilitate termică și electrică, stabilitate dimensională și o remarcabilă duritate. Datorită prețului ridicat se utilizează actualmente la armarea unor materiale (politetrafluoretilenă, rășini disiloxanice etc.) care sînt utilizate la temperaturi ridicate continue (400°C). *Filamentele de bor* au un punct de topire ridicat (2 037°C), greutate specifică mică (2,6 g/cm³) și rezistență mecanică ridicată (rezistență la tracțiune 2 580–3 700 kgf/mm²), dar da-

torită prețului ridicat se utilizează în momentul de față pentru aviație și astronautică. **A.de a.** sub formă de fulgi din sticlă, borură de aluminiu, carbură de siliciu, mică etc. se utilizează la armarea polipropilenei, ABS, policlorurii de vinil, poliamidelor, poliesterilor și rășinilor epoxidice și contribuie la creșterea rezistenței la flexiune, la tracțiune, scăderea contracției și micșorarea prețului de cost. Rezistențele mecanice corespunzătoare ale maselor plastice armate se obțin numai în cazul în care se realizează o bună adeziune între polimer și **a.de a.** Pentru a realiza acest lucru în practică se folosesc agenți de legare, care formează legături chimice și cu polimerul și cu **a.de a.** În calitate de agenți de legare se utilizează silani (vinil-trietoxi-silan, vinil-triclor-silan etc.), rășini epoxidice sau rășini fenolice. **A.de a.** pentru cauciucuri sînt cunoscuți sub denumirea de umpluturi active și au rolul de a mări rezistența la tracțiune, la uzură și la sfîșiere. Se utilizează în acest scop negrul de fum, oxidul de zinc, oxidul de magneziu, acidul silicic coloidal, carbonatul bazic de magneziu, caolina și mici produși organici (polimeri sintetici, lignină). Cel mai important **a.de a.** pentru cauciucuri este negrul de fum, care joacă un rol deosebit în cadrul cauciucurilor pe bază de elastomeri sintetici ce nu cristalizează. Astfel cauciucul butadien-stirenic și butadien-nitrilic au căpătat importanță industrială numai datorită șarjării cu negru de fum, deoarece vulcanizatele fără negru de fum au rezistență la tracțiune foarte mică (15–30 kgf/cm²). Se utilizează negru de fum de canal, de furnal sau termic, proprietățile acestuia depinzînd nu numai de procedeul de obținere ci și de calitatea materiilor prime. Eficacitatea negrului de fum depinde de mărimea particulelor, de suprafața specifică, de rugozitatea, de structura și de activitatea specifică. Sin. *agenți de ranforsare*.

Bibl.: Desjeux, J. C. et Duflos, Y., *Les Plastiques Renforcés*, Presses Universitaires de France, Paris, 1967; Rosato, D. V., and Grove, C. S. Yr., *Filament Winding: its development, manufacture, applications and design*, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964; *Ențiclopedia polimerov*, vol. II, Moskva, 1974; Peciovskaia, K.A., *Saja kak usilivateli kauciuka*, Moskva, 1968.

AGENȚI DE USCARE v. **USCARE.**

AGENȚI OXIDANȚI, specie chimică elementară (Cl_2, F_2, O_2 etc.) sau compusă ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 etc.), capabilă să accepte electroni de la un partener de reacție. Rolul oxidant poate reveni și anodului unui reactor electrochimic (v. *Reactor electrochimic*). În urma transferului de electroni, **a.o.** se reduc (v. *Reducere*), iar partenerul de reacție se oxidează (v. *Oxidare*). Criteriul termodinamic al oxidării ni-l oferă potențialul redox (v. *Potențial redox*), care trebuie să fie mai pozitiv pentru **a.o.** decît pentru partenerul de reacție care este oxidat. Dar criteriul termodinamic trebuie coroborat cu cel cinetic, deoarece uneori, în ciuda unui potențial redox net pozitiv al **a.o.**, oxidarea nu are loc, deoarece în calea reacției există bariere de energie potențială ce trebuie depășite și sistemul pare să se găsească în stare de echilibru fals.

V. și *Oxidare*.

AGENȚI REDUCĂTORI, specie chimică elementară (Na, Ca, H_2 etc.) sau compusă (N_2H_4, Na_2SO_3, hidrochinonă etc.), capabilă să cedeze electroni unui partener de reacție. Rolul reducător poate reveni și catodului unui reactor electrochimic (v. *Reactor electrochimic*). În urma transferului de electroni, **a.r.** se oxidează (v. *Oxidare*), iar partenerul de reacție se reduce. Potențialul redox (v. *Potențial redox*) constituie criteriul termodinamic al reducerii, **a.r.** avînd potențialul redox mai negativ decît partenerul de reacție care se reduce. Ca și la oxidare, criteriul termodinamic trebuie coroborat cu cel cinetic, deoarece uneori obstacole energetice aflate în calea reacției pot conferi sistemului aparența unui fals echilibru (viteză de reacție netă, nulă).

V. și *Reducere*.

AGENȚI TENSIOACTIVI v. **SUBSTANȚE TENSIOACTIVE.**

AGITARE v. **AMESTECARE.**

AGITATOR v. **AMESTECĂTOR.**

AGLOMERARE, operație unitară care are drept scop reunirea unor particule de mici dimensiuni în agregate mai mari în care particulele mici continuă să-și păstreze identitatea. Scopurile **a.** sînt:

1) crearea de corpuri cu anumite geometrii (brichete, tablete);

2) reducerea degajării de praf în timpul prelucrării;

3) obținerea de forme ușor de prelucrat, măsurat, depozitat, analizat;

4) îmbunătățirea calității comerciale a produselor.

Metodele de **a.** cuprind:

1) Compactarea prin presare (obținerea tabletelor de medicamente, catalizatori, plăcilor din pulberi metalice, granulelor de hidroxid de sodiu, hidroxid de potasiu, magneziu etc.).

Pentru presare se folosesc utilaje corespunzătoare (prese de tabletat, extrudere). Presarea în alveole a unui material pulverulent provoacă apariția unor forțe în solidul presat. În funcție de presiune, mărimea acestor forțe poate duce la deformări în domeniul plastic ale materialului aglomerat, ceea ce are ca efect umplerea în totalitate a alveolei. Ca materiale de adaos se folosesc lubrifianți și agenți de aglomerare, amestecați cu materialul supus **a.** și care fie contribuie la omogenizarea cîmpurilor de forțe din pulberea solidă (lubrifianți), fie îmbunătățesc sensibil proprietățile mecanice ale

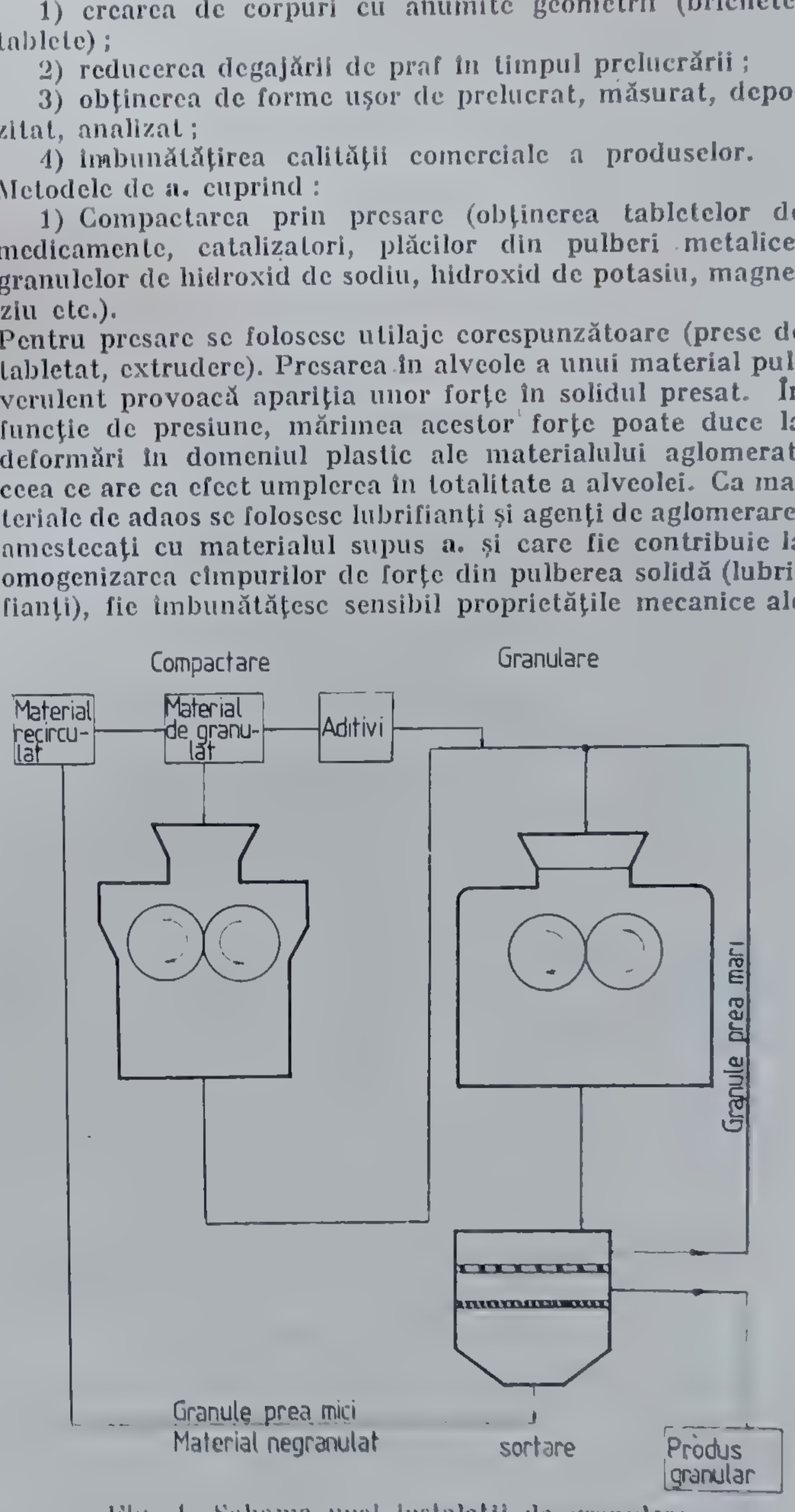


Fig. 1. Schema unei instalații de granulare.

tabletelor. Relațiile matematice pentru presiunea de compactare aparțin lui Huffine și Stewart:

$$\log p = mV_R + b \qquad (1)$$

Spencer și colaboratorii:

$$\log \frac{1}{1-\rho_r} = mp + b \qquad (2)$$

Cooper și Eaton :

$$\frac{V_0 - V}{V_0 - V_s} = a_1 \exp\left[-\frac{k_1}{p}\right] + a_2 \exp\left[-\frac{k_2}{p}\right] \qquad (3)$$

Jones :

$$\log p = \log \rho_a + b \qquad (4)$$

unde notațiile sînt : p — presiunea de compactare, V — volumul compactului la presiunea p; $V_0 - V$ la $p = 0$; V_s — volumul fazei solide; ρ_a — densitatea în vrac a solidului; ρ_s — densitatea fazei solide; $\rho_r = \rho_a/\rho_s$; m, b, a_1, a_2, k_1, k_2 — constante ale sistemului. Utilajele (aglomeratoarele) folosesc valțuri în care sînt create alveole, plăci perforate prin care materialul este extrudat. O mare varietate de asemenea utilaje sînt folosite în prelucrarea materialelor plastice (v. *Extrudere*).

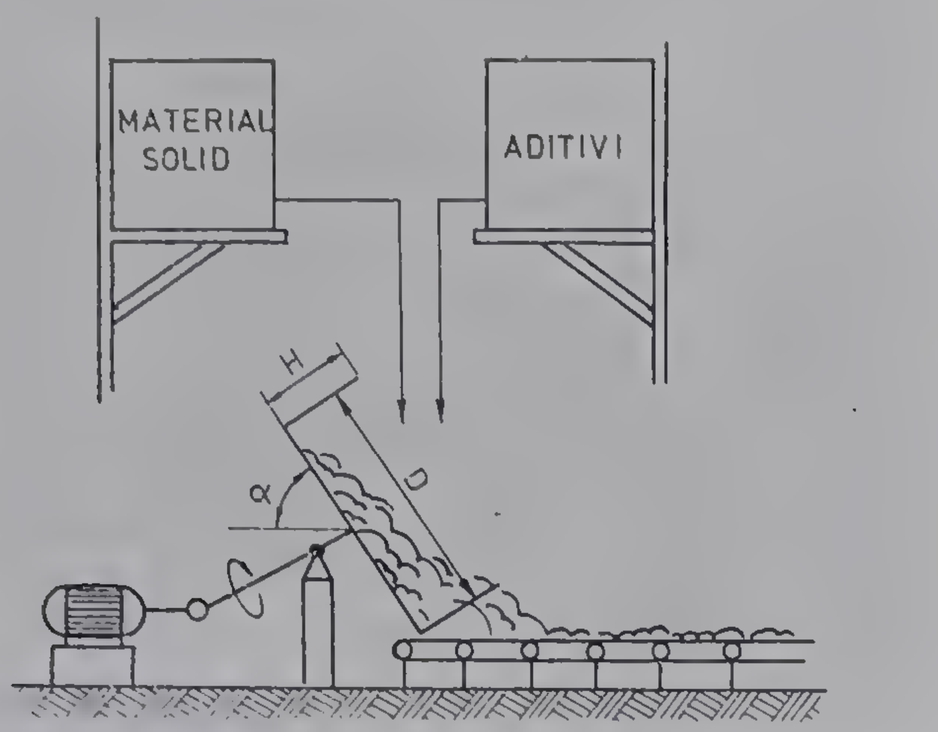


Fig. 2. Aglomerator cu disc rotativ. Unghiul de înclinare variază între 40—60°. Raportul H/D este în mod obișnuit 0,2.

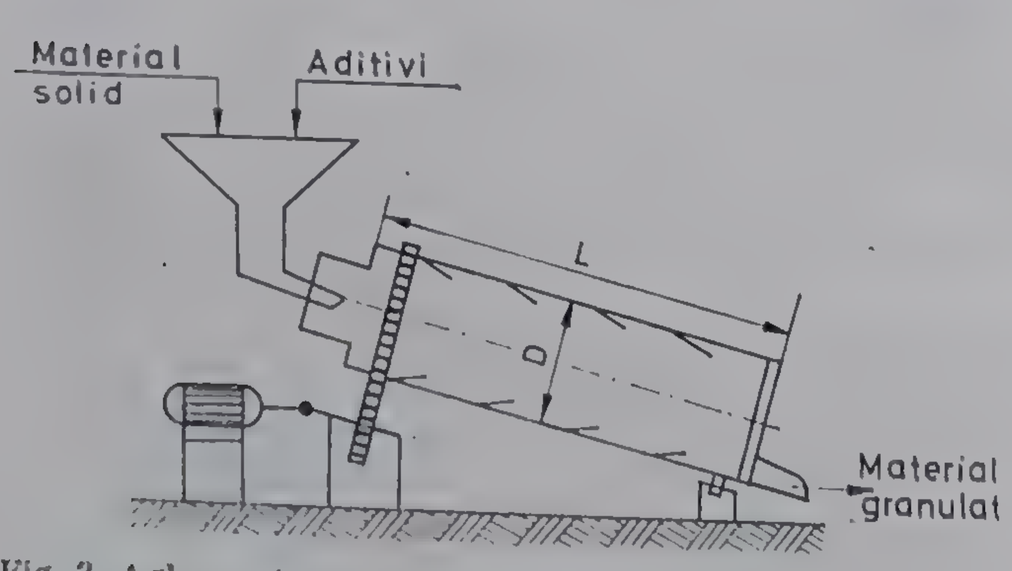


Fig. 3. Aglomerator cu tambur rotativ. $D = 2$—4 m, $L =$ 3—10 m. Productivitatea este de cca 30—40 t/h la 10—15 rotații/min.

2) Aglomerarea în tamburi rotativi în care creșterea granulelor de solid amestecat cu un lichid a cărui fracție de greutate în amestec poate fi evaluată aproximativ cu relația :

$$x = \frac{1}{1 + (1 - \varepsilon)\,\rho_s/\varepsilon\rho_L} \qquad (5)$$

(ε : fracția de goluri a solidului) se datorește fie a., propriu-zise cu formare de nuclee de a., fie depunerii de straturi de material pe nuclee preexistente. Utilajele sînt tamburi sau discuri. Pentru asemenea operație, variabilele principale ale procesului de a. sînt conținutul de umiditate al materialului granulat și timpul de staționare în aglomerator. O creștere în alimentarea cu lichid provoacă, în intervalul obișnuit de operare, o variație exponențială a dimensiunilor de granule. Prelungirea timpului de staționare în aglomerator produce granule mai mari și cu rezistență mecanică îmbunătățită. Pentru alte tehnici de mărire a dimensiunilor materialelor pulverulente v. *Sinterizare*, *Granulare*.

Bibl. : Perry, R. H. și Chilton, C. H., *Chemical Engineers, Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1973.

AGLOMERATOR v. AGLOMERARE.

AGREGATE RADIOACTIVE. Particulele de aerosoli radioactivi, atît în stare solidă cît și lichidă, sînt antrenate în mișcarea browniană, a cărei intensitate crește proporțional cu micșorarea diametrului acestora. Pentru particulele cu diametrul sub 0,1 μm întreaga lor mișcare este caracterizată numai de mișcarea browniană. Ca urmare a mișcării browniene, particulele de aerosoli se ciocnesc între ele și pot să adere una de cealaltă, datorită forțelor moleculare, formînd *agregate* compuse din mai multe particule de aerosoli radioactivi solizi. Particulele de aerosoli lichizi urmează în acest caz regulile impuse de fenomenul de coagulare (coalescență) și se adună în picături.

Datorită fenomenului de agregare, particulele de dimensiuni mici se autoelimină din sistem, fiind adunate în formă de agregate (aglomerate) mari care, în final, sînt sedimentate. În același timp, agregatele, prin ciocnirea lor de suprafețele corpurilor (pereților vaselor de reacție etc.) solide aflate în spațiul respectiv, pot să se lipească de acestea și să rămînă „adsorbite".

Viteza de agregare într-un mediu de ceață omogenă este determinată cu ajutorul relației [1] :

$$Hn^2 = -\frac{dn}{dt} \qquad (1)$$

$$Ht = \frac{1}{n} - \frac{1}{n_0}$$

în care n este concentrația particulelor de aerosoli la timpul t, iar H este o constantă independentă de dimensiunile particulelor și de concentrație (în domeniul valabilității legii Stokes). De exemplu, la temperatura de 20°C, $H = 3 \cdot 10^{-10}$ cm³/s.

Viteza de agregare se mai determină și în procente :

$$-100\,\frac{dn}{n} = 1{,}08 \cdot 10^{-4}\, n \qquad (2)$$

Din relația (2) se deduce că, atunci cînd $n = 10^4$ particule/cm³, rata de agregare (coagulare) pe oră pentru particule cu diametrul de 1 μm este : $1{,}08 \cdot 10^{-4} \cdot 10^4 \simeq 1\,\%$, iar cînd $n = 10^7$ particule/cm³ rata este de 17 %/min.

Factorul H este independent de dimensiunile și concentrația particulelor de aerosoli (cu excepția domeniului unde particulele fiind prea mici nu se supun legii Stokes) și se poate determina cu ajutorul relației :

$$H = \frac{4kT}{3\mu} \qquad (3)$$

în care μ este viscozitatea aerului exprimată în poise, T — temperatura absolută a aerului, K, și k — constanta Boltzman $= R/N = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ erg/°C.

Asupra procesului de agregare (coagulare) a particulelor de aerosoli radioactivi influențează mișcarea turbulentă a ae-

rului, deoarece mărește frecvența ciocnirilor particulelor între ele și astfel se mărește viteza de agregare. De asemenea, umiditatea aerului are un rol favorabil procesului de agregare a aerosolilor, deoarece particulele solide joacă rolul de nuclee de condensare a apei din aer și astfel se formează agregate, mărind viteza de sedimentare a acestora. Problemele privind comportarea produșilor de fisiune nucleară sînt descrise în lucrarea de mai jos. (V. și *Aerosoli radioactivi*.)

BIBL.: Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, cap. 6, Ed. Acad. R.S.R., București, 1976.

AJUSTARE, modificare, înlocuire, corectare a unor mărimi în scopul evidențierii unor corelații, tendințe, reguli în mecanismul de desfășurare al unui fenomen caracterizat de acele mărimi. Se citează ca exemplu ignorarea unor factori secundari în analiza unor procese aleatoare. De asemenea, **a.** poate avea ca scop obținerea anumitor performanțe ale unui proces (de exemplu, corectarea parametrilor instalațiilor tehnologice pentru a ține seamă de caracteristicile actuale ale materiilor prime, **a.** constantelor de timp într-un sistem de reglare automată etc.).

ALABASTRU, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, varietate foarte pură de gips, albă, compactă, fin grăunțoasă, monoclinică cu luciu sticlos, mătăsos și d 2,3. Cristalele izolate sînt deseori transparente și incolore, alb curat. Duritatea 1,5, se zgîrie cu unghia, este foarte casant și clivează perfect după (010). Mase importante de alabastru s-au format prin precipitare în bazinele marine și lacustre sărate, pe cale de dispariție. Mai apare sub formă de depuneri concreționare în argile și marne, secundar se formează pe zăcămintele de sulfuri metalice. În R. S. România se găsesc depozite de **a.** la Leghia (Cluj), Turda și Lăcăfele (Dîmbovița). Zăcăminte importante se află în U.R.S.S., R. F. Germania, S.U.A., Franța, Canada, Anglia, Grecia, Spania și Italia. Se întrebuințează pentru sculptură, obiecte de artă și ornamentații arhitectonice, ca adaos la fabricarea cimentului Portland, a culorilor minerale, fixativ în culori de anilină, la fabricarea ipsosului etc.

ALAME, aliaje ale căror componente de bază sînt cuprul și zincul, posedînd caracteristici mecanice și tehnologice

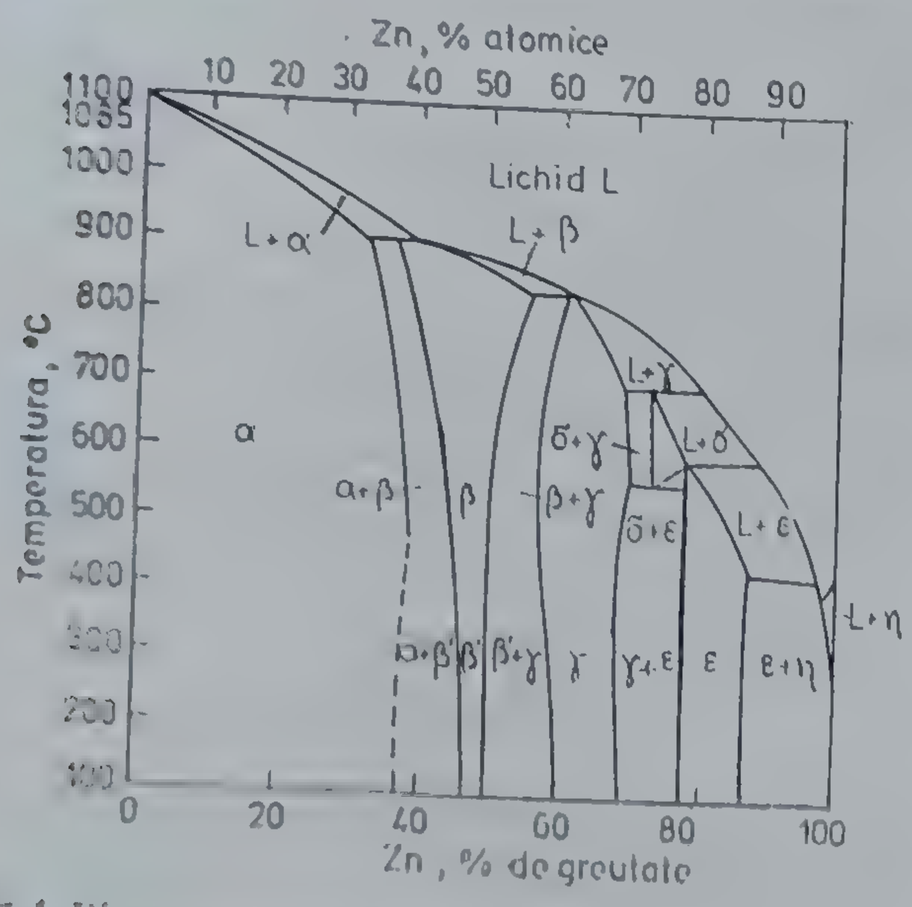


Fig. 1. Diagrama de echilibru a sistemului cupru-zinc (alame).

suficient de înalte și mare stabilitate la coroziune. Se împart în două clase: **a.** cu o fază și **a.** cu două faze (fig. 1). **A.** cu o fază, formate dintr-o soluție unică, numite aliaje α, sînt plastice, ușor de prelucrat prin deformare la rece și la cald, mai dure și mai rezistente decît cuprul. Culoarea lor este galben-roșiatică (**a.** de tip tombac), iar, pe măsură ce crește conținutul în zinc, trece la galben, ajungînd în cazul **a.** de cartușe la galben deschis. În comparație cu cuprul pur, **a.** α, pe lîngă proprietățile mecanice superioare, sînt rezistente la coroziune și mai ieftine. Cele care conțin cantități însemnate de zinc (> 10%) și sînt prelucrate la rece (ecruisate) prezintă fenomenul de *autofisurare*, dacă sînt expuse la aer umed sau într-un mediu oarecare ce conține chiar urme de gaze umede care atacă metalele. Aceste fenomene sînt generate de dezincarea și crăparea prin coroziune și se produc simultan, sub acțiunea mediului coroziv și a tensiunilor de întindere. Pentru evitarea acestui fenomen, este necesar să se recoacă la 250 — 300°C. **A.** cu două faze (α + β) sînt mai dure și mai rezistente decît **a.** α. Avînd plasticitatea scăzută, se prelucrează la cald. Dintre ele se menționează **a.** *pentru monede* (Metal Münz) cu 60% Cu, mai ieftină, mai rezistentă decît **a.** galbenă și nu se fisurează la prelucrarea la cald. Încălzite între 200 — 600°C, **a.** devin fragile, deoarece o serie de impurități prezente (Pb, Sb, Bi) formează straturi intercristaline ușor fuzibile. Prin ridicarea temperaturii, aceste straturi se dizolvă și difuzează în masa **a.**, cărora le crește plasticitatea. O serie de agenți, cum sînt aerul atmosferic, aburul supraîncălzit, apa dulce și de mare, acidul acetic, tetraclorura de carbon anhidră, combinațiile organice cu fluor, clorura de metil, nu corodează vizibil **a.** În schimb, apele de mină, soluțiile de săruri de iod, soluțiile oxidante, acizii azotic, clorhidric și grași, SO_2, H_2S, soluțiile de hidroxizi alcalini, de amoniac și alte medii corodează **a.**, viteza de coroziune crescînd mult în gazele cu procent ridicat de umiditate. În afara acestor **a.** *slab aliate*, se cunosc numeroase exemple de **a.** *înalt aliate* (**a.** speciale), care pe lîngă metalele de bază (Cu + Zn) conțin și adausuri de Fe, Mn, Ni, Sn, Si și alte elemente, în cantitate totală de pînă la 7 — 8% (tabelul 1). Acestor adausuri le cresc simțitor proprietățile mecanice, fapt pentru care au fost numite și *alame de mare rezistență*. Se aseamănă cu bronzurile, uneori fiind numite impropriu bronzuri, cum este cazul alamei de monede cu 40% Zn care mai conține 1 — 1,5% Fe, Mn, Al, Ni (din fiecare), utilizate în marină sub denumirea de *bronz Rubell*.

—*A. cu aluminiu* se caracterizează prin proprietăți speciale. Adaosul de aluminiu crește refractaritatea, rezistența la coroziune și duritatea, dar micșorează plasticitatea și capacitatea de a se lipi sau cositori. Dintre ele, cel mai mare interes îl prezintă **a.** cu 4% Al, deoarece se prelucrează bine prin deformare plastică. **A.** cu aluminiu sînt mai puțin rezistente față de apa de mare și, deoarece crapă mai ușor prin coroziune, nu se recomandă păstrarea lor îndelungată. Se utilizează la confecționarea de țevi, roți dințate, bucșe, tuburi de condensatoare, piese pentru aeronautică și alte domenii industriale.

—*A. cu siliciu*, în comparație cu cele binare, sînt mai rezistente față de coroziunea agenților marini și a apei de mare, au proprietăți mecanice și de turnare mai bune, se sudează și se lipesc mai ușor. Celor cu conținut mare de zinc, siliciul le mărește duritatea, dar le scade plasticitatea. Prezența Fe, Al, Sb, As și P le scade proprietățile antifricțiune, anticorozive, de turnare și altele. **A.** cu 37% Zn și 3% Si se utilizează ca înlocuitori ai bronzului cu staniu.

—*A. cu mangan*, mai ales cele cu pînă la 4% Mn, au rezistență, duritate și stabilitate anticorozivă la cloruri, la apa de mare și abur supraîncălzit mult mai mari decît ale **a.** binare, însă au tendința sporită de a se fisura sub acțiunea coroziunii.

—*A. cu nichel* au caracteristici mecanice înalte, stabilitate la coroziune și la uzură. Se prelucrează bine prin deformare plastică la cald și la rece și prezintă o tendință scăzută de crăpare prin corodare. Adaosul de nichel le conferă o stabilitate mai bună la coroziune în mediul ambiant, în apa de mare și în mediul bacteriologic.

A. *cu plumb* au proprietăți superioare de antifricțiune și se deformează bine la rece și prin așchiere. Majoritatea aparțin grupei Münz-metal.

Tabelul 1

Principalele tipuri de alame

Nr. crt.	Denumirea	Compoziția, %	Caracteristici și întrebuințări
1.	Alamă obișnuită	55—90 Cu ; rest Zn	Piese turnate
2.	Alamă forjabilă	60 Cu ; rest Zn	
3.	Alamă piese lustruite	70 Cu ; 30 Zn	Galben-aurie
4.	Alamă tare	58 Cu ; 40 Zn, 2Pb	Armături, garnituri
5.	Argentan	44—46 Cu ; 19—31 Zn 13—36 Ni	Rezistent la coroziune
6.	Aur fals	77—85 Cu ; 15—23 Zn	Bijuterii
7.	Alamă LK 80—3L (GOST 1019-47)	79—81 Cu ; 2,5—4,5 Si ; rest Zn ; 0,3 Sn ; 0,1 Sb ; 1,0 Mn, 0,6 Fe ; 0,3 Al	Pentru turnare : armături, roți dințate, piese
8.	Alamă LK 80-3	79—21 Cu ; 2,5-4 Si ; rest Zn, 0,1 Pb ; 0,2 Si, 0,003 Bi, 0,02 P, 0,6 Fe	Pentru deformare plastică ; piese forjate sau matrițate
9.	Alamă LN 65-5	64—67 Cu ; 5—6 Ni, rest Zn : 0,03 Pb, 0,15 Fe ; 0,005 Sb, 0,002 Bi, 0,01 P	Pentru deformare plastică : table, benzi, țevi, sîrme
10.	Alamă LKS 80—3—3 (GOST 1019-47)	79—81 Cu ; 2,5—4,5 Si 2—4 Pb, 0,3 Sn ; 0,1 Sb, 1,0 Mn ; 0,6 Fe : 0,3 Al	Pentru turnare : lagăre și bucșe turnate
11.	Alame tombac	90—96 Cu ; rest Zn	Pentru deformare plastică :
12.	Alame semitombac	80 Cu ; 20 Zn	țevi radiatoare, foi și benzi pentru acoperire. Pentru deformare plastică : foi, benzi, sîrme

—*A. cu staniu* (0,5 — 1,5% Sn), numite și *alame marine* au stabilitate superioară față de coroziunea în apa de mare, proprietăți mecanice, tehnologice și de turnare satisfăcătoare.

—*A. cu fier* (pînă la 0,03%) au caracteristici mecanice și tehnologice superioare, deoarece fierul împiedică recristalizarea și favorizează obținerea de granule mici. În concentrații de peste 0,03% Fe, a. devin magnetice. Sulful și stibiul înrăutățesc mult calitatea a., determinînd ruperea la cald sau la rece, în particular, stibiul sporește tendința a. de a crăpa. Prezența arsenului peste 0,5% anulează plasticitatea, iar pînă la 0,02% As, preîntîmpină dezincarea, mărind rezistența la coroziune în apa de mare. Cantitățile mici de fosfor (0,01 — 0,02%) contribuie la creșterea caracteristicilor mecanice ale a. însă le micșorează plasticitatea.

—*A. pentru turnare* se utilizează la obținerea unor piese rezistente la coroziune și antifricțiune, pe cînd a. *deformabile plastic* la cald sau la rece se utilizează la obținerea de benzi și table (a. moi cu înaltă plasticitate, rezultate prin recoacere) ori a unor platbande (a. tari, trefilabile și laminabile). V. *Aliaje. Sin. aliaje de cupru-zinc.*

Bibl.: Cașcenko, G. A., *Bazele metalurgiei fizice*, Ed. Tehnică, București, 1952 (trad. din limba rusă) ; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979 ; Gâdea, Suzana, *Manualul inginerului metalurg*, I, Ed. Tehnică, București, 1978.

ALANAȚI, $M^{n+}[AlH_4]_n$: M = Li, Na, K, Cs, Be, Ca, Ba, *substanțe pulverulente sau cristaline, incolore, puternic reducătoare, stabile în aer uscat la temperatura ordinară, se descompun la încălzire. Sînt foarte sensibile la umiditate și reacționează energic cu solvenți protici și cu apa, cu degajare de hidrogen.*

$$Li[AlH_4] + 4H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + LiOH + 4H_2$$

Reacția poate fi moderată prin adăugarea în apă a unor solvenți organici, cum sînt eterii, tetrahidrofuranul, dioxanul etc., în care sînt ușor solubili. Soluțiile a. în solvenți organici sînt foarte stabile. Prezența unor impurități mărește viteza de descompunere, iar mici cantități de dioxan și amine terțiare le stabilizează. Structural, pe baza spectrelor IR și Raman, se admite pentru ionul $[AlH_4]^-$ un model tetraedric, confirmat prin analize roentgenografice, conform cărora fiecare ion de Al^{3+} este coordinat de 4H, la distanțe Al-H de 1,55 Å. A. cristalizează în rețele de tip zircon, uneori distorsionate, unii avînd ca poliedru de coordinare dodecaedrul trigonal (a. de Li, Na și Be). Fiecare moleculă de a. posedă cîte două legături σ delocalizate, tricentrice bielectronice (Al—H—Al), caracterizate prin faptul că o pereche de electroni leagă trei atomi în fiecare punte. Cel mai important este a. de litiu, $Li[AlH_4]$, substanță solidă, incoloră, foarte solubilă în eter. Stabil în aer la rece, se descompune prin încălzire la 150°C. Cu apa, alcoolii și amoniacul lichid, reacționează cu degajare de hidrogen mai rapid decît $Li[BH_4]$, reacția cu mici cantități de apă fiind violentă și însoțită de incandescență. A. de sodiu $Na[AlH_4]$ greu solubil în eter se dizolvă ușor în tetrahidrofuran, iar cel de calciu, $Ca[AlH_4]_2$, este solubil în eter, dioxan sau benzen. A. se obține pe baza reacției dintre clorura de aluminiu și hidrura metalului alcalin sau alcalino-pămîntos în eter sau hidrofuran :

$$4LiH + AlCl_3 \xrightarrow{\text{Eter}} Li[AlH_4] + 3LiCl$$

Un procedeu mai economic (Clasen, 1961 și Ashby, 1962) de obținere a a. alcalini (Li, Na, K, Cs) tratează la cald un amestec de hidrură alcalină și pulbere de aluminiu în atmosferă de hidrogen sau folosește chiar metalul alcalin în amestec cu pulbere de aluminiu și diferiți solvenți organici, în atmosferă de hidrogen. Pe această cale, s-a obținut a. de litiu în mediu de tetrahidrofuran la 140°C cu un randament de 50% :

$$Li + Al + 2H_2 \xrightarrow{THF} Li[AlH_4]$$

A. altor elemente se pot obține prin reacții de dublu schimb între **a.** alcalini și hidrurile sau halogenurile metalelor respective și solvenți organici (eter etilic, tetrahidrofuran). **A.** de litiu și sodiu, mai ales soluțiile lor în solvenți organici, se folosesc cu mult succes ca reducători puternici, ca agenți de hidrogenare selectivă și catalizatori în chimia organică. Astfel, aldehidele și cetonele sînt reduse la alcooli, esterii la alcooli primari și nitrilii la amine. Pe baza reacției cu halogenurile unor elemente (B, Si, Ge, Sn, ...), **a.** alcalini se întrebuințează la sinteza boranilor, silanilor, germanilor și altor hidruri metalice. Sin. *hidruroaluminați, hidruri complexe, hidruri anionice.*

Bibl.: Mareu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Spacu, P., Stan, M., Gheorghiu, C., *Tratat de chimie anorganică*, vol. 3, Ed. Tehnică, București, 1978.

α-ALANINĂ (acid α-aminopropionic), $CH_3CH(NH_2)COOH$, masă mol. 89,10. Substanță cristalină, p.t. 297°C, este cel mai simplu aminoacid optic activ. Este puțin solubilă în apă. Face parte din categoria aminoacizilor nepolari.
Se găsește în proteine, din care se obține prin hidroliză. Cea mai convenabilă sursă proteică este fibroina din mătase, care conține în jur de 25 – 30% din greutatea ei alanină (Weyl, 1880). Zeina conține 9,9% alanină, gliadina din grîu 2,5%, edestina din cînepă 4,3%, insulina 6,8%, albumina din serul bovin 6,25%.
Poate fi obținută și prin sinteză chimică din acetaldehidă, amoniac și acid cianhidric și hidroliză cu exces de acid clorhidric (Strecker, 1850):

$$CH_3CHO + NH_4Cl + NaCN \rightarrow CH_3-CH(NH_2)-COOH$$

Prin reacția alaninei cu acid azotos aceasta trece în acid lactic. Această reacție a servit și pentru confirmarea structurii aminoacidului.
α-Alanina este un aminoacid neesențial, ea putînd fi sintetizată de organismul animal sau din alți aminoacizi, fie prin transaminarea enzimatică a acidului piruvic, fie prin hidroliza kinureninei sub acțiunea enzimei kinureninază.
Nu se cunosc alte roluri biologice ale alaninei în afara aceluia de component al proteinelor.
α-Alanina din proteine aparține seriei L. S-a găsit izomerul steric D-alanina în larvele și cristalidele anumitor insecte.
V. și *Aminoacizi, Lactic, acid~, Piruvic, acid~.*

β-ALANINĂ (acid β-aminopropionic), $H_2NCH_2CH_2COOH$, masă mol. 89,10, este singurul β-aminoacid întîlnit în natură, deși nu se găsește în proteine. Nu se găsește în stare liberă ci numai sub formă combinată, constituind o componentă a acidului pantotenic, a coenzimei A, a anserinei și a carnozininei (dipeptidă izolată din țesutul muscular al mamiferelor).
V. și *Aminoacizi, Pantotenic, acid~.*

ALAUNI, $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$; M^I = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl; M^{III} = Al, Ga, In, Tl, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir, substanțe cristaline cubooctaedrice, izomorfe, solubile în apă în general mai greu decît sulfații componenți, stabili în stare solidă. În soluții apoase se comportă ca amestecuri ai celor două componente. Stabilitatea crește cu raza ionică a metalului (I) și descrește cu cea a metalului (III). Nu se cunosc a. de Li, Bi, Ag, Cu(I), Hg(I) și lantanoide. Structural sînt substanțe cristaline de tipul $[M^I(H_2O)_6][M^{III}(H_2O)_6][SO_4]_2$ constituite din tetraedre de SO_4 și octaedre $[M^I(H_2O)_6]$ și $[M^{III}(H_2O)_6]$, cele din urmă rezultate prin coordinarea a cîte șase molecule de apă în jurul ionilor de M^{I+} și M^{3+}. În esență, rețeaua lor este cubică complexă, în care octaedrii $[M^I(H_2O)_6]$ și cei de $[M^{III}(H_2O)_6]$ realizează o simetrie de tipul NaCl, ocupînd alternativ nodurile rețelei după o coordinare 6 : 6, în cadrul căreia octaedrii de M(III) ocupă mijlocul muchiilor cubului și centrul lui, iar octaedrii de M(I), vîrfurile cubului și centrul fețelor. Totodată, octaedrii de M(I) și cei de M(III) împreună cu tetraedrii SO_4 aparțin și unei rețele de tip CsCl și, ca urmare, fiecare octaedru conținînd M(I) și M(III) este înconjurat de opt tetraedre SO_4, respectiv fiecare tetraedru SO_4 este înconjurat de cîte patru octaedre de M(I) și de cîte patru octaedre de M(III). **A.** de aluminiu și potasiu, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, a fost cunoscut din antichitate în China și Egipt și introdus în Europa abia în epoca Renașterii. Este a. propriu-zis și de la el s-a dat numele întregii familii.
Metode de obținere. Se prepară lăsînd să cristalizeze în amestec soluțiile concentrate ale celor doi sulfați componenți, iar în cazul particular al a. de aluminiu, industrial se utilizează procedee de tratare a unor minerale de aluminiu (bauxita, alunita) cu acid sulfuric, după care se adaugă sulfat de metal (I).
Tipuri de alauni. Pierzînd apa de cristalizare, a. anhidri au aspect de pulberi cristaline și structură hexagonal compactă. Prin adăugare progresivă de hidroxi : alcalin la soluția apoasă de a. se obține un compus bazic, cum este cazul $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 4Al(OH)_3$ corespunzător mineralului natural alunita; cristale romboedrice cu birefringență negativă, greu solubile în apă și acid clorhidric, se descompun la 200°C. Se cunosc și pseudoalauni de tipul $Al_2(SO_4)_3 \cdot M^{II}SO_4 \cdot 24H_2O$ în care M^{II} = Fe, Mn etc. Nu sînt izomorfi cu a. ordinari. Acesta este cazul $Al_2(SO_4)_3 \cdot FeSO_4 \cdot 24\ H_2O$. Pe baza analogiei dintre ionii SO_4^{2-} și SeO_4^{2-} s-au sintetizat a. selenici de forma $M^IAl(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$; M^I = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl frumos cristalizați, foarte analogi cu a. propriu-ziși. Se obțin plecînd de la soluții de seleniați corespunzători. **A.** se întrebuințează în ind. hîrtiei, la tăbăcirea pielor, mordanți în vopsitorie, în ind. textilă, în tipografie, medicină, la fabricarea lacurilor etc.

— *A. de aluminiu și potasiu* $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, masa mol. 474,38, substanță cristalină, octaedri incolori cu luciu sticlos, solubili în apă, astringenți, p.t. 91°C, *d* 1,76. Prin fierbere soluțiile apoase separă un precipitat alb de sulfat bazic, hidroliza fiind favorizată de diluție.

— *A. de aluminiu și amoniu*, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, masa mol. 453,32, substanță cristalină, octaedri incolori, solubili în apă, p.t. 95°C, *d* 1,64.

— *A. de mangan*, $M^IMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; M^I = K, Cs, Rb, NH_4, Tl, de culoare roșie, se deshidratează ușor transformîndu-se în săruri anhidre complexe de tipul $M^I[Mn(SO_4)_2]$.

— *A. de fier* $M^IFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; M^I = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl, cristale octaedrice de culoare violet pal, puțin solubile în apă, se topesc ușor între 28 – 33°C.

— *A. de cobalt* $M^ICo(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; M^I = K, Rb, Cs, NH_4, cristale octaedrice albastre, puțin solubile în apă, stabile în aer uscat la temperatura obișnuită.

— *A. de crom*, $M^ICr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; M^I = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl, cristale octaedrice de culoare violet pînă la roșu rubin, transparente, solubile în apă, se topesc ușor.

— *A. de iridiu*, $M^I\ Ir(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; M^I = Rb, Cs, NH_4, Tl, cristale octaedrice de culoare galbenă cu excepția celor de amoniu și taliu, oranj, foarte ușor solubili în apă. Încălzite se topesc ușor între 105 – 109°C, colorîndu-se în verde, apoi în violet.

Bibl.: Mareu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971; Ripan, R., Ceteanu, I., *Chimia metalelor*, vol. II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969; Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*, T. VI, XIV, XVI, XVII, Masson et Cie Éditeurs, Paris, 1959–1961.

ALBASTRU DE BERLIN, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, pigment albastru anorganic, cu putere de colorare intensă de la albastru închis la albastru deschis, format din particule transparente

foarte mici (0,2 – 0,3 μm). Se deosebesc sortimente normale și sortimente bronzate, cu luciu metalic special. Rezistă pînă la temperaturi de 170 – 180°C. Aprins cu o scînteie sau prin frecare, arde, iar jarul nu se stinge nici în atmosferă inertă. Deoarece aprinderea este favorizată de scăderea umidității, se admite o umiditate de maximum 8%. Are rezistență scăzută în alcalii, rezistă față de acizii minerali diluați, dar se dizolvă în acizii minerali concentrați. Reacționează cu soluțiile apoase de acid oxalic, acid tartric, tartrat de amoniu și cu sărurile ferocianurice, formînd soluții coloidale. În realitate, compoziția sa nu este fixă, ci este un produs care conține componenți în proporții variate, corespunzător formulei :

$$K_x Fe^{III}_y [Fe^{II}(CN_6]_z \cdot nH_2O$$

aceasta depinzînd de condițiile de reacție și de procedeul de fabricație. Din această cauză, sortimentele cu un conținut mai redus de potasiu și de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ sînt mai închise la culoare și au o putere mai redusă de colorare, pe cînd cele în care apa de constituție este înlocuită cu $K_4[Fe(CN)_6]$ sînt de culoare mai deschisă și au o putere de colorare mai mare. Conținutul de potasiu al pigmentului are o influență hotărîtoare și asupra texturii, puterii de colorare și nuanței obținute. Sortimentele cu 10 – 12% K au o nuanță deschisă, o textură moale și o putere de colorare cu 40 – 50% mai mare decît cele cu 4 – 5%K. Se utilizează în cantități mari la fabricarea vopselelor pe bază de uleiuri, de rășini, de nitroceluloză și în cerneluri poligrafice. Pentru vopsele se folosesc sortimente nebronzate, iar pentru cerneluri poligrafice, sortimente bronzate. În amestec cu galben de crom sau cromat de zinc se utilizează în cantități mari la fabricarea unor pigmenți verzi. Se prepară pe două căi, prin precipitare dintr-o soluție de hexacianoferat (II) de potasiu cu o sare de fier (III) :

$$3\,K_4[Fe(CN)_6] + 4\,FeCl_3 \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,KCl$$

sau prin precipitarea mai întîi cu o sare de fier (II) și ulterior se oxidează cu oxigenul din aer care se barbotează în prezență de catalizatori sau adaosuri ($NaNO_2$) pentru scurtarea timpului de oxidare, sau cu clorat de potasiu sau dicromat de potasiu :

$$K_4[Fe(CN)_6] + 2FeSO_4 \rightarrow Fe_2[Fe(CN)_6] + 2K_2SO_4$$

$$3\,Fe_2[Fe(CN)_6] + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 +$$

$$+ 2\,FeSO_4 + 2\,H_2O$$

Precipitatul obținut se spală și se usucă. Aceste operații se efectuează în anumite condiții pentru scurtarea timpului de lucru, iar uscarea se face mai ales sub formă de pastă în care apa a fost înlocuită în prealabil cu un solvent organic, care ulterior se recuperează. Sin. *albastru de Prusia, albastru de fier, albastru Milori, albastru de Paris, hexacianoferat (II) de fier (III).*

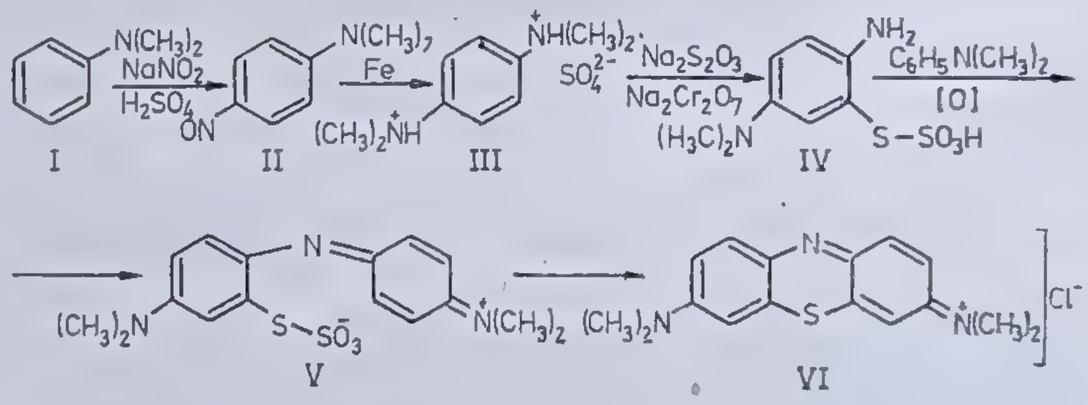
Bibl. : Orban, N., *Pigmenți anorganici*, Ed. Tehnică, București, 1979.

ALBASTRU DE COBALT, $CoO \cdot Al_2O_3$, $CoAl_2O_4$, aluminat de cobalt, pigment din clasa spinelilor cu mici cantități de Al_2O_3 libere. Cristale cubice, albastre, *d* 4,37. p.t. 1960°C, nu se dizolvă în alcalii și acizi, cu excepția acidului clorhidric concentrat fierbinte. Este un pigment transparent, stabil la acțiunea luminii și la intemperii. Se folosește ca pigment albastru și la recunoașterea aluminiului. Se prepară tratînd un amestec de sulfat de cobalt și sulfat de aluminiu cu mici cantități de acid fosforic și sulfat de zinc, după care se încălzește mai întîi la 300 – 350°C pentru deshidratare, apoi se calcinează la 1 100 – 1 200°C :

$$CoSO_4 + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow CoAl_2O_4 + 4SO_3$$

Un alt procedeu de preparare constă în dizolvarea în apă a sulfatului de cobalt și sulfatului de aluminiu, împreună cu mici cantități de sulfat de zinc și fosfat de sodiu și precipitarea cu o soluție de hidroxid de sodiu. Precipitatul format se spală, se usucă și se calcinează la 1 100 – 1 200°C.
Sin. *aluminat de cobalt, spinel de cobalt, albastrul lui Thénard.*

ALBASTRU DE METILEN, $C_{16}H_{18}N_3SCl$, masa mol, 319,86, cristale albastre cu reflexe verzui, solubile în apă, alcool, cloroform. Colorant bazic din clasa coloranților tiazinici. Pentru obținere se nitrozează la 0°C *N,N*-dimetilanilina (I) cu $NaNO_2$ și H_2SO_4. *p*-Nitrozodimetil-anilina (II) se reduce în continuare cu fier în H_2SO_4 la 20 – 35°C. După separarea oxizilor de fier, în soluția de sulfat de *p*-aminodimetilanilină (III) se adaugă la 0°C o soluție de $Na_2S_2O_3$ și $Na_2Cr_2O_7$. După formarea tioacidului (IV) în masă se mai adaugă dimetilanilină și o nouă porție de $Na_2Cr_2O_7$ și sulfat de cupru și prin încălzire la 90°C are loc oxidarea la indamină (V), urmată de ciclizare. Prin acidulare și salifiere cu NaCl precipită **a.de m.** (VI).



A. de m. vopsește bumbacul în nuanțe albastru curat după mordantarea prealabilă a acestuia cu tanin sau emetic. Este utilizat de asemenea la colorarea fibrelor PNA, în chimia analitică drept indicator redox, în medicină ca antiseptic și în bacteriologie ca agent de colorare a germenilor patogeni. Sub formă de sare dublă cu $ZnCl_2$, **a. de m.** se folosește la colorarea hîrtiei, în industria de lacuri și în poligrafie.

ALBASTRU DE PRUSIA v. **ALBASTRU DE BERLIN.**

ALBASTRUL LUI THÉNARD v. **ALBASTRU DE COBALT.**

ALB DE TITAN, TiO_2, pigment alb, dioxid de titan trimorf : *rutil* (tetragonal), *anatas* (tetragonal), *brookit* (rombic). Rutilul este cea mai stabilă modificație atît la temperaturi înalte cît și joase, avînd o împachetare mai compactă a atomilor în rețeaua cristalină, greutate specifică mai mare (4,26), indice de refracție mai mare (2,65), capacitate de albire mai mare, putere mare de acoperire (35 — 45 g/m²), din care cauză 80% din cantitatea de dioxid de titan folosită pe plan mondial este sub formă de rutil. Datorită puterii mari de acoperire, el se poate utiliza în amestec cu 40 — 50% materiale de umplutură fără micșorarea simțitoare a acesteia. Dioxidul de titan ocupă cea mai mare pondere pe plan mondial dintre toți pigmenții albi, în prezent fiind cunoscute peste 360 sortimente (R—GR, R—FD, RN—59, RUNA RC 80 etc.). Aceasta se datorește proprietăților fizico-chimice superioare celorlalți pigmenți albi, printre care se numără gradul de alb și capacitatea de albire, de 6 — 9 ori mai mari decît ale oxidului de zinc și litoponului. Se utilizează în cantități mari în industria de lacuri și vopsele, cerneluri, materiale plastice, mozaicuri, faianțe, preparate cosmetice etc., în special sub formă de rutil. Modificația anatas se utilizează la prepararea vopselelor de interior, pentru marcajele

rutiere și emailarea vaselor metalice. Procedeele industriale de fabricare a dioxidului de titan se bazează pe tratarea minereurilor de titan cu acid sulfuric sau cu clor. Se cunosc și procedee mixte (fig. 1). Procedeul cu acid sulfuric constă în dezagregarea minereului și trecerea titanului sub formă de

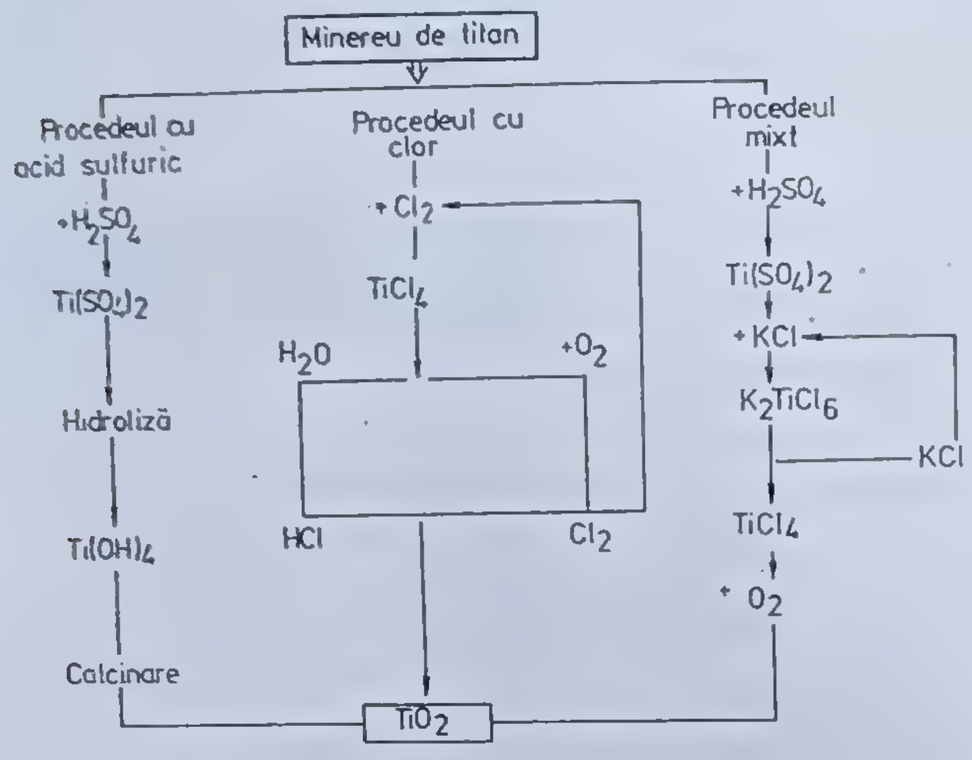


Fig. 1. Schema proceselor tehnologice de fabricare a albului de titan.

sulfat de titan (III) care hidrolizează la acid ortotitanic și apoi se calcinează la dioxid de titan. Procedeul cu clor (la 800°C), după ce transformă titanul în tetraclorură de titan, prin hidroliză cu apă (în fază de vapori) îl trece sub formă de dioxid de titan. În final, dioxidul de titan este supus unor tratamente în scopul modificării durității relativ mari și a activității fotochimice, adică a capacității de a accelera procesele de oxido-reducere sub acțiunea luminii. În acest scop în timpul măcinării se introduc o serie de adaosuri, ori se tratează în mediu apos cu săruri de aluminiu, siliciu, zinc etc. Sin. *dioxid de titan, rutil, anatas.*

Bibl.: Orban, N., *Pigmenți anorganici*, Ed. Tehnică, București, 1974.

ALB DE ZINC, ZnO, masa mol. 81,38, pulbere amorfă albă sau cristalizată în sistemul hexagonal (tip würtzită); oxid de zinc, p.t. 1 800°C, *d* 5,60, insolubil în apă rece, solubil în acizi minerali și hidroxizi alcalini (caracter amfoter). Este cunoscut și utilizat din antichitate de către greci. Sortimentele cele mai folosite de oxid de zinc conțin și cantități variabile de oxid de plumb, sulfat sau sulfat bazic de plumb între 0,5 și 30%. La iradierea cu raze ultraviolete, prezintă o luminiscență puternică. Față de albul de plumb are unele avantaje cum sînt: netoxicitatea și ireversibilitatea față de hidrogenul sulfurat. Prin stocare îndelungată în saci, se carbonatează rezultînd un carbonat de zinc, inutilizabil ca pigment. Oxidul de zinc mărește viscozitatea vopselelor, are efect protector contra radiațiilor ultraviolete. Se utilizează în mari cantități în industria vopselelor, emailurilor, în industria cauciucului, a materialelor plastice, hîrtiei și celulozei, textilă, cerneluri, chituri, pudre, produse cosmetice, la fabricarea pigmenților cromați de zinc etc. Procedeele industriale de fabricare a oxidului de zinc sînt bazate fie pe oxidarea vaporilor de zinc obținuți prin evaporarea zincului metalic (*procedeul cu muște*), oxidarea directă a concentratelor prăjite de zinc (*procedeul Wetherill*) la 1 200 — 1 300°C, sau pe *procedeul umed*, conform căruia soluțiile de sulfat de zinc se tratează cu carbonat de sodiu, iar carbonatul de zinc rezultat se filtrează, se usucă și se calcinează la 800°C. Sin. *Oxid de zinc.*

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Orban, N., *Pigmenți anorganici*, Ed. Tehnică, București, 1974.

ALCALII, hidroxizi ai unor metale, solubili în apă, total disociați, care prin dizolvare trecază în soluție concentrații mari de ioni OH^-. Sub denumirea de **a.** se cuprind hidroxizii metalelor din grupa I principală a sistemului periodic (metale alcaline: Li, Na, K, Rb, Cs) și din grupa a II-a principală (metale alcalino-pămîntoase, Ca, Sr, Ba); acestea din urmă au proprietăți alcaline mai slabe. Hidroxidul de amoniu este, de asemenea, o substanță alcalină. Sărurile acizilor slabi cu baze tari, ca de exemplu carbonații metalelor alcaline (Na_2CO_3, K_2CO_3), sulfhidrurile acelorași metale (NaSH, KSH — alcalii sulfuroase) manifestă proprietăți alcaline. Reacționează ușor chiar cu acizii slabi și anhidridele acide, absorbind CO_2 din aer. Soluțiile lor au *p*H apropiat de limita maximă (*p*H = 13—14). Se recunosc prin reacții de culoare specifice (roșu cu fenolftaleina, albastru cu turnesolul). V. și *Sodiu, Polasiu, Hidroxizi.*

ALCALOIZI, substanțe naturale, de origine vegetală, cu azot, care se găsește în majoritatea cazurilor într-un heterociclu, și au o marcată acțiune fiziologică asupra omului sau a unor animale. Totuși și unele substanțe în care atomul de azot este plasat într-o catenă laterală sînt considerate alcaloizi deoarece au proprietățile chimice și fiziologice ale acestei clase de substanțe.

Termenul de „alcaloid" a fost introdus de farmacistul Meisner în 1819, cu ocazia extragerii veratrinei din *Veratrum album* și arată interesul deosebit acordat caracterului bazic (alcalic) al acestor substanțe. Denumirea de **a.** este istorică și nu rațională, menținîndu-se, deoarece este utilă din punct de vedere practic.

Istoric. Primul alcaloid, cunoscut mai tîrziu ca narcotină, a fost izolat de Derosne (1803). A urmat morfina (1806) izolată de Sertürner. Izolarea altor alcaloizi, în special de către Pelletier și Caventou urmează curînd, ca de exemplu: stricnină (1817), emetină (1817), brucină (1819), piperină (1819), cafeină (1819), chinină (1820), colchicină (1820) și coniină (1826). Coniina a fost primul alcaloid căruia i s-a stabilit structura chimică (Schiff, 1870) și care a fost sintetizat (Ladenburg, 1889). În secolul XX, datorită tehnicilor noi, în special cromatografiei și aparaturii fizice moderne, s-au izolat și caracterizat un număr mare de alcaloizi.

Răspîndire. **A.** au o răspîndire relativ restrînsă. La bacterii, alge, ciuperci, licheni și mușchi lipsesc, excepție făcînd alcaloizii din ciuperca *Claviceps purpurea.* În pteridofite și gimnosperme apar sporadic, în familiile *Equisetaceae, Lycopodiaceae, Ephedraceae, Taxaceae.* Între monocotiledonate familiile *Liliaceae* și *Amaryllidaceae* sînt bogate în alcaloizi. Mai răspîndiți sînt în dicotiledonate, cele mai bogate familii fiind: *Ranunculaceae, Berberidaceae, Solanaceae, Rubiaceae, Papaveraceae, Leguminoase, Asclepiadaceae, Apocynaceae, Logoniaceae* etc. Familiile *Labiateae, Rozaceae* și *Compositae*, cele mai bogate în specii, sînt practic lipsite de alcaloizi.

În ce privește răspîndirea **a.** luați în parte, unii, mai ales cei cu structură complexă, au fost găsiți pînă acum numai în cîte o familie. Așa, de exemplu, stricnina s-a izolat pînă acum numai din specii din genul *Strychnos*, în schimb alți **a.**, cu structură mai simplă, se găsesc în diferite familii fără înrudire filogenetică; de exemplu nicotina în afară de familia *Solanaceae* a fost găsită în diverse specii de *Sedum, Asclepias, Equisetum, Lycopodium* etc.

Localizarea **a.** în plantă variază; uneori sînt răspîndiți în toate organele plantei, ca la *Solanaceae*, alteori sînt localizați

în anumite organe, ca de exemplu în semințe la *Strychnos nux vomica*, în fructe de *Papaver somniferum*, în frunze la *Erytroxilon coca*, în tubere la *Aconitum sp*, în rizomi și rădăcini la *Veratrum sp.*, în scoarță la *Cinchona sp.* În mod obișnuit, a. se găsesc în plantă grupați în substanțe cu structură asemănătoare. Este rar cazul ca o plantă să conțină un singur alcaloid (ricinina din *Ricinus communis*), de obicei din grupele de substanțe alcaloidice, în plantă predomină un alcaloid denumit „alcaloid principal" și este însoțit de a. numiți „secundari" de care diferă prin numărul sau poziția substituenților (OH sau CH_3), numărul sau poziția dublelor legături etc. O asemenea familie de a. au aceeași origine biogenetică. Uneori se găsesc, în aceeași plantă, două sau mai multe tipuri de a., cu structuri diferite și origine biogenetică diferită. Din cauza numeroșilor a. secundari, care însoțesc alcaloidul principal, numărul lor cunoscut pînă acum este de peste 2000, cu toată răspîndirea lor relativ restrînsă.

Nomenclatură. A. nu sînt denumiți în mod rațional după constituția lor chimică, fiindcă, înainte vreme și chiar astăzi, constituția lor chimică era stabilită mai tîrziu, după ce erau izolați. De aceea, alcaloizii sînt denumiți cu nume care se formează după :

– numele genului plantei din care au fost izolați pentru prima dată, ca : atropină, hidrastină, papaverină, berberină ;
– particula ce indică specia, ca : belladonină, cocaină ;
– activitate fiziologică : emetină, morfină ;
– unele proprietăți, ca de exemplu : higrină ;
– numele unor oameni de știință ; astfel Tauret a denumit alcaloizii izolați de el din *Punica granatum* peletierine, în semn de omagiu lui Pelletier.

Numele a. secundari se formează, de obicei, după numele alcaloidului principal la care se adaugă un prefix sau sufix, ca de exemplu chinină, chinidină, hidrochinină. A. izomeri se denumesc cu prefixe ca : pseudo-, izo-, neo-, alo-, nor-.

Structură chimică și clasificare. Structura chimică a a. este foarte diferită și uneori foarte complicată. A. conțin în structura lor unul sau mai mulți atomi de azot, care pot exista ca amină primară, secundară, terțiară sau cuaternară. În structura a. se găsesc mai toți heterociclii cu azot ca : pirol, pirolină, pirolidină, pirolizidină, piridină, piperidină, chinolină, izochinolină, chinolizidină, chinolizină, indol, acridină, pirimidină, imidazol, purină.

Aceste nucleе heterociclice pot fi combinate între ele, formînd structuri complicate.

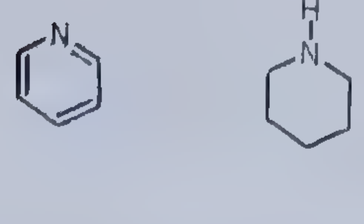
A. se pot împărți în două grupe :

I. A. neheterociclici sau a. atipici, numiți uneori protoalcaloizi : hordeină, muscalină, efedrină, colchicină, eritromicină, jurubină, pachisandrină A.

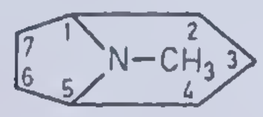
II. A. heterociclici sau a. tipici care se împart în 12 grupe corespunzător stucturilor de bază.

1. pirol și pirolidină : higrină, stachidrină, trigonelină.

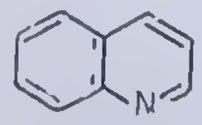
2. piridină și piperidină : conină, arecolină, lobelină, peletierină, nicotină, anabasină, piperină, ricinină.



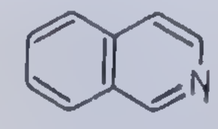
3. tropan : hiosciamină, atropină, hioscină etc., cocaină, pseudo-peletierină.



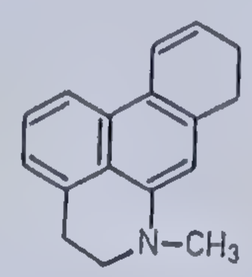
4. chinolină : chinină, chinidină, cinconină, cinconidină, cusparină.



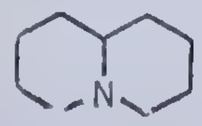
5. izochinolină : papaverină, narceină, narcotină, coridalină, hidrastină, berberină, emetină, tubocumarină, morfină, codeină.



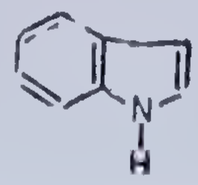
6. aporfină : boldină.



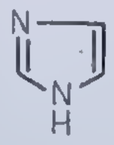
7. nor-lupinan : sparteină, citisină, lupinină, laburnină.



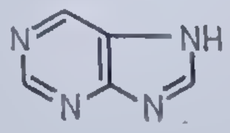
8. indol sau benzopirol : ergometrină, ergotamină, amida acidului lisergic, alcaloizi clavinici, fisostigmină, ajmalicină, serpentină, reserpină, yohimbină, aspidospermină, vinblastină, vincristină, curara-alcaloizi, stricnină, brucină.



9. imidazol sau glioxalină : pilocarpină.



10. purină : cafeină, teobromină.



11. steroide : solanidină, veratrum alcaloizi, alkamine și glicozidele lor, conesină, funtumină.

12. terpenoide : aconitină, atisină, lictonină etc.

Denumirea alcaloidului	Planta	Acțiune	Indicații terapeutice
Morfină	*Papaver somniferum*	Analgesic	neoplazii, infarct miocardic
Scopolamină	*Datura innoxia*	Parasimpatolitic	tremurături senile, delirium tremens, parkinsonism
Reserpină	*Rauwolfia serpentina*	Depresiv al sistemului nervos central	hipertensiune arterială, schizofrenie.
Cofeină	*Coffea arabica*	Stimulent al sistemului nervos central	migrene, cefalee.
Efedrină	*Ephedra vulgaris*	Simpatomimetic	sindromuri alergice, hipertensiune arterială
Ergotamină	*Claviceps purpurea*	Simpatolitic	migrene
Hiosciamină	*Hiosciamus niger*	Parasimpatolitic	antispastic
Atropină	*Atropa belladonna*	Parasimpatolitic	colică, astm bronșic, boala Parkinson
Papaverină	*Papaver somniferum*	Parasimpatolitic	stenoză pilorică, colică renală, infarct miocardic
Ergometrină	*Claviceps purpurea*	Ocitocic	hemoragii post-partum, prevenirea hemoragiilor
Chinină	*Cinchona sp.*	Chimioterapic	malarie, stări febrile
Vincamină	*Vinca minor*	Vasodilatator cerebral	stări de hipoxie cerebrală
Pilocarpină	*Pilocarpus jaborandi*	Parasimpatomimetic	glaucom
Colchicină	*Colchicum autumnale*	Antiinflamator	oftalmologie
Sparteină	*Sarothamnus scoparium*	Ocitocic, regulator ritm cardiac	gută reumatoidă
			dirijarea travaliului, aritmii cardiace.

Biogeneză. Biogeneza a. a fost în mare parte lămurită atît sub aspect biochimic cît și sub aspect fiziologic. La baza biogenezei lor stau în primul rînd aminoacizi, îndeosebi ornitina, lizina, triptofanul, fenilalanina și histidina — care se combină cu resturi de acetat, sesevi- sau monoterpene activate, acizi, aldehide etc. Ciclizarea poate avea loc printr-o reacție între gruparea amino și o grupare carbonilică cu formare de bază Schiff, prin formarea de legături amidice, printr-o condensare aldolică sau de tip Mannich, prin condensare oxidativă etc. Astfel s-a demonstrat că de la : — ornitină și produșii săi de decarboxilare, putrescină și prolină se formează alcaloizii tropanici și pirolidinici ca nicotina, higrina, hiosciamina, cocaina, a. din Senecio sp.

— lizina și compuși înrudiți, cadaverina, acidul pipecolic, intră în structura anabasinei, lupininei, peletierinei,

— fenilalanina, tirozina și dihidroxifenilalanina sînt la baza efedrinei, papaverinei, morfinei, tebainei, colchicinei,

— triptofanul și triptamina cu participarea acidului mevalonic conduc la alcaloizi indolici, ca reserpină, eserină, stricnină, derivații acidului lisergic etc.

În ce privește aspectul fiziologic al biogenezei a. s-a demonstrat, prin tehnica culturii de țesuturi, a altoirii reciproce și cu ajutorul atomilor marcați, că sinteza lor poate avea loc în rădăcină, frunze sau alte organe ale plantei.

Localizarea lor în organele plantei este importantă deoarece permite folosirea acelei părți de plantă care are conținutul maxim în alcaloizi.

Proprietăți. Majoritatea a. sînt substanțe cristalizate, un număr redus sînt amorfe și foarte puține sînt lichide (nicotina, conina, scopolamina, sparteina, higrina, arecolina). A. sînt substanțe incolore, în afară de berberină care este galbenă și sărurile de sanguinarină care sînt roșii. Mulți a. sînt optic activi și se găsesc în plante sub forma unuia din antipozi sau sub formă de racemat. În general a. sînt insolubili sau greu solubili în apă și sînt solubili în solvenți organici nepolari, dar ei formează cu acizii săruri ușor solubile în apă și greu solubile în solvenți nepolari. Această diferență de solubilitate între a. bază și sărurile lor este folosită pentru izolarea și purificarea lor.

Proprietatea chimică cea mai importantă a a. este caracterul bazic al moleculei.

Această bazicitate variază dependent de atomul de azot ce este incorporat în moleculă ca amină primară, secundară, terțiară sau cuaternară. Datorită bazicității, a. formează cu acizii săruri. În plantă se găsesc mai ales sub formă de săruri ale acizilor oxalic, malic, succinic, tanic, meconic, aconitic, chelidonic etc.

Cu toate că au structuri diferite, totuși majoritatea a. se comportă similar față de unii reactivi denumiți „reactivi generali ai a." cu care formează compleși colorați sau precipitate.

Reactivii de precipitare mai utilizați sînt R. Dragendorff (soluție apoasă de iodobismutat de potasiu), R. Bouchardat (soluție apoasă de iodoiodurat de potasiu), R. Mayer (soluție apoasă de tetraiodomercurat de potasiu), acidul fosfomolibdenic, acidul fosfowolframic, acidul silicowolframic precum și sărurile unor metale grele (clorura mercurică).

Reactivii de culoare mai folosiți sînt R. Fröhde (molibdat de amoniu în acid sulfuric concentrat), R. Mandelin (vanadat de amoniu în acid sulfuric), R. Wenzel (soluție de permanganat de potasiu).

Atît reacțiile de precipitare cît și cele de culoare nu sînt suficient de specifice pentru identificarea unui alcaloid, dar, utilizate alături de alte metode, sînt utile.

Dozarea a. Metodele de determinare cantitativă a alcaloizilor sînt :

— metode gravimetrice, care prevăd extracția și separarea lor sub formă de bază, sare sau complex care este uscat și cîntărit.

— metode titrimetrice, în mediu apos sau aprotic, bazate pe caracterul bazic al a.

— metode colorimetrice, care au la bază reacția de culoare pe care o dau cu un reactiv, absorbția culorii fiind determinată spectral.

—metode biologice, bazate pe proprietăţile fiziologice specifice ale a.
— mai puţin utilizate sînt metodele polarografică, fluorimetrică, potenţiometrică, cromatografică etc.
Extracţia a. Se cunosc două procedee clasice:
— materialul vegetal este tratat cu soluţie apoasă alcalină [$Ca(OH)_2$; Na_2CO_3; NH_4OH] şi apoi cu un solvent organic, cel mai adesea benzen sau toluen. Extractul este apoi agitat cu soluţie apoasă acidă (acid organic sau anorganic) cînd alcaloizii sub formă de săruri trec în apă, iar apoi sînt precipitaţi prin modificarea *p*H-ului la 9—10, separaţi şi uscaţi.
— materialul vegetal se extrage cu soluţie diluată de acid în apă sau soluţie hidroalcoolică, pigmenţii şi alte impurităţi sînt eliminaţi prin agitarea soluţiei apoase cu cloroform sau alt solvent nepolar, şi apoi alcaloizii sînt precipitaţi prin adăugare de alcalii în soluţia apoasă şi separaţi prin filtrare.
A. bruţi astfel separaţi se purifică prin precipitări fracţionate, cristalizări ca săruri la *p*H-uri diferite, repartiţie lichid-lichid, sau cromatografie pe coloană cu diverşi adsorbanţi.
Acţiune farmacologică. Acţiunea farmacologică a alcaloizilor variază, uneori putîndu-se afirma existenţa unei relaţii între structură şi acţiune, dar adeseori alcaloizi înrudiţi ca structură au acţiuni farmacologice diferite, sau, alteori, alcaloizi cu structură diferită posedă calităţi farmacologice asemănătoare.

ALCANI, hidrocarburi aciclice saturate, cu formula generală C_nH_{2n+2}. (Sin. *parafine*). În **a.**, atomul de carbon se găseşte într-o stare de hibridizare sp^3 şi formează doar legături simple σ. Energia de legătură carbon-carbon este 81 kcal/mol, iar carbon-hidrogen 98 kcal/mol. Lungimea unei legături carbon-carbon este 1,54 Å, iar carbon-hidrogen 1,10 Å. Unghiul de valenţă este 109°28′, al unui tetraedru regulat, şi de aceea catenele de atomi de carbon au o structură în zig-zag. Rotaţia în jurul legăturii simple carbon-carbon este liberă, bariera de energie fiind de cca 3 kcal/mol, mult mai mică decît energia produsă de ciocnirile moleculare.
Catenele de atomi de carbon ale **a.** pot fi liniare sau ramificate, începînd de la alcanul cu patru atomi de carbon. Acest lucru determină existenţa unui număr foarte mare de izomeri structurali, aşa cum rezultă din tabelul 1 în care nu s-au inclus şi izomerii optici.

Nomenclatură. La denumirea **a.** se aplică regulile de nomenclatură stabilite de Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC). Caracteristic pentru această clasă de hidrocarburi este terminaţia *an*. Numele **a.** liniari derivă în majoritatea cazurilor din numele grecesc al numeralului corespunzător numărului de atomi de carbon din catenă, cu excepţia primilor patru termeni ai seriei care sînt denumiţi metan, etan, propan şi butan. La **a.** liniari se mai foloseşte şi prefixul *n* (normal). La **a.** ramificaţi, denumirea se face respectînd următoarele reguli: (*i*) se stabileşte cea mai lungă catenă de atomi de carbon; (*ii*) poziţiile substituenţilor pe catena principală se indică prin cifre arabe respectînd regula numerelor celor mai mici; (*iii*) substituenţii se menţionează în ordine alfabetică indiferent de prefixul de multiplicitate. Denumirea radicalilor substituenţi se face prin înlocuirea terminaţiei *an* a alcanului părinte cu *il*. Alături de denumirile sistematice se folosesc şi o serie de denumiri uzuale. **A.** cu o grupă metil la atomul al doilea de carbon se denumesc folosind prefixul *izo* (ex. 2-metilpropan sau izobutan). Pentru **a.** cu două grupe metil fixate la al doilea atom de carbon al catenei se foloseşte prefixul *neo* (ex. 2,2-dimetilpropan sau neopentan). Denumirea de izooctan atribuită 2,2,4-trimetilpentanului este desigur eronată, dar a devenit uzuală.

Tabelul 1

Numărul de izomeri ai alcanilor

Alcan	Formulă	Număr de izomeri
Metan	CH_4	1
Etan	C_2H_6	1
Propan	C_3H_8	1
Butan	C_4H_{10}	2
Pentan	C_5H_{12}	3
Hexan	C_6H_{14}	5
Heptan	C_7H_{16}	9
Octan	C_8H_{18}	18
Nonan	C_9H_{20}	35
Decan	$C_{10}H_{22}$	75
Eicosan	$C_{20}H_{42}$	366319
Tetracontan	$C_{40}H_{82}$	62491178805831

Stare naturală. Principalele surse de **a.** sînt gazele naturale şi petrolul. În zăcămintele de gaze naturale se găseşte metan aproape curat. În gazele petroliere se găsesc toţi **a.** gazoşi. Petrolul conţine un amestec de **a.** liniari şi ramificaţi $C_4 - C_{>25}$. Unele hidrocarburi se găsesc în plante: *n*-undecanul se găseşte în concentraţii pînă la 5% în uleiul de terebentină.
Metode de preparare. **A.** se pot izola din fracţiunile petroliere, prin diverse metode de purificare. Există însă şi o serie de metode de prepararea **a.**, unele dintre ele utilizate chiar la scară industrială, altele la nivel de laborator. Sinteza directă din elemente (Berthelot) se realizează trecînd un curent de hidrogen prin arcul electric între doi electrozi de cărbune, rezultînd cantităţi mici de metan, alături de alte hidrocarburi. Dacă se foloseşte un catalizator de fier sau nichel, la 300°C, se formează 97% metan. La temperaturi mai ridicate, echilibrul se deplasează în sens invers. În procedeul Bergius de obţinere a benzinei sintetice se utilizează ca materie primă cărbuni fosili. Hidrogenarea se efectuează la 450—470°C şi 200—300 at, folosind drept catalizator un amestec de oxalat de staniu, molibdat de amoniu şi sulfat feros, tratat cu hidrogen sulfurat pentru a forma sulfurile metalice respective. Prin trecerea unui amestec de monoxid de carbon şi hidrogen peste un catalizator de nichel la 250—300°C se formează aproape cantitativ metan (Sabatier, Senderens). Pe această reacţie se bazează procedeul Fischer-Tropsch de preparare a benzinelor sintetice folosind un catalizator de oxid de fier sau cobalt în prezenţă de hidroxizi alcalini.
Unele carburi metalice reacţionează cu apa, formînd **a.**: carbura de beriliu sau carbura de aluminiu formează metan. Compuşii alchilmetalici reacţionează de asemenea cu apa cu formare de **a.** În reacţia compuşilor halogenaţi cu sodiu metalic se formează un alcan simetric (Wurtz). Reacţia poate avea loc şi cu ioduri de alchil cu radicali diferiţi dacă se încălzesc în tub închis cu zinc:

$$2\ RI + 2\ Na \rightarrow R{-}R + 2\ NaI$$

$$RI + R'I + Zn \rightarrow R{-}R' + ZnI_2$$

A. simetrici se pot prepara şi prin electroliza sărurilor de sodiu ale acizilor carboxilici în soluţii apoase concentrate (metoda Kolbe). Sărurile de sodiu ale acizilor carboxilici saturaţi se pot decarboxila în prezenţă de hidroxid alcalin şi să formeze alcanul cu un atom de carbon mai puţin:

$$RCOONa + NaOH \xrightarrow{t°C} RH + Na_2CO_3$$

Hidrogenarea catalitică a hidrocarburilor nesaturate (alchene, alcadiene, alchine) conduce la alcanul corespunzător.

Reacţia se efectuează în prezenţa catalizatorilor de hidrogenare uzuali (paladiu, platină, nichel). Prin hidrogenoliza halogenurilor de alchil se formează a. corespunzători :

$$R-I \xrightarrow[Na(Hg)+H_2O]{Zn+HCl/HI+P} R-H$$

Proprietăţi fizice. Primii patru termeni şi neopentanul sînt gaze în condiţii normale. A. C_5-C_{16} (cu excepţia tetrametilbutanului) sînt lichide, iar restul sînt solide amorfe. Temperaturile de fierbere şi topire ale alcanilor normali sînt mai mari decît ale hidrocarburilor ramificate. A. sînt insolubili în apă, solubili în majoritatea solvenţilor organici, mai puţin solubili în solvenţi hidroxilici. Densitatea a. este subunitară.

Tabelul 2

Constantele fizice ale alcanilor normali

Alcan	Formulă	p.t.	p.f.	d_{44}^{20}
Metan	CH_4	−182,5	−161,6	0,424*
Etan	C_2H_6	−183,2	− 88,6	0,546*
Propan	C_3H_8	−187,6	− 42,2	0,585*
Butan	C_4H_{10}	−138,3	− 0,5	0,579
Pentan	C_5H_{12}	−129,7	+ 36,1	0,626
Hexan	C_6H_{14}	− 95,3	68,8	0,659
Heptan	C_7H_{16}	− 90,6	98,4	0,684
Octan	C_8H_{18}	− 56,8	125,7	0,703
Nonan	C_9H_{20}	− 53,6	149,5	0,718
Decan	$C_{10}H_{22}$	− 30,3	173,0	0,730
Undecan	$C_{11}H_{24}$	− 25,6	195,8	0,740
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	− 9,6	214,5	0,749
Tridecan	$C_{13}H_{28}$	− 6,0	234	0,757
Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	+ 5,5	252,5	0,764
Pentadecan	$C_{15}H_{32}$	10	270,5	0,769
Hexadecan (Cetan)	$C_{16}H_{34}$	18,1	287	0,775**
Octadecan	$C_{18}H_{38}$	28,0	317	0,777**
Eicosan	$C_{20}H_{42}$	36,5	344	0,778
Pentacosan	$C_{25}H_{52}$	53,3	259/15	—
Triacontan	$C_{30}H_{62}$	65,9	304/15	0,780
Pentatriacontan	$C_{35}H_{72}$	74,6	331/15	0,781
Tetracontan	$C_{40}H_{82}$	80,8	—	—
Pentacontan	$C_{50}H_{102}$	93,0	421/15	0,794
Hexacontan	$C_{60}H_{122}$	98,9	—	—
Heptacontan	$C_{70}H_{142}$	105,3	—	—
Hectan	$C_{100}H_{202}$	115,4	—	—

* La punctul de fierbere ** La punctul de topire

Reacţii. Denumirea de parafine (*parum affinis* = lipsă de prietenie) caracterizează aparenta nereactivitate a a. la temperaturi scăzute faţă de acizi sau de agenţi oxidanţi. A. fiind caracterizaţi printr-o lipsă de polarizare, reacţiile pe care le suferă implică în special scindări homolitice la nivelul legăturilor carbon-hidrogen (substituţii, dehidrogenări, dehidrociclizări, aromatizări) sau la nivelul legăturilor carbon-carbon (cracare, izomerizare, oxidare).

Halogenarea. Clorurarea şi bromurarea a. se face uşor cu clor sau brom, fotochimic sau termic. Iodurarea şi fluorurarea se fac prin procedee indirecte. Clorurarea termică se face la 200—300°C şi conduce la un amestec de produşi de mono- şi policlorurare. Folosind un exces de alcan se reduce gradul de policlorurare. La temperaturi mai scăzute, viteza relativă de clorurare creşte în ordinea : $C_{primar} < C_{sec} < C_{terţ}$. La temperaturi mai ridicate, vitezele relative de substituţie se nivelează. Fotohalogenarea se realizează la temperaturi scăzute în lumină difuză sau artificială. Produsul de reacţie este dependent de raportul molar alcan/halogen, formîndu-se întotdeauna un amestec de mono- şi polihaloalcani. În condiţii controlate, se poate realiza şi fluorurarea directă a a., rezultînd perfluoroalcani. În fază de vapori, fluorurarea se face în mediu de gaz inert (azot), în prezenţa unui catalizator de fluorură de argint sau cobalt la 200°C :

$$C_8H_{18} + 18\,F_2 \xrightarrow[200°C,\ CN_2]{AgF/Cu} C_8F_{18} + 18\,HF$$

În fază lichidă, fluorurarea se face la 100°C, cu fluorură de argint drept catalizator.

Nitrarea a. se realizează cu acid azotic cu formare de mononitroalcani. Termenii inferiori pînă la C_6 se nitrează în fază de vapori la 400—450°C. Reacţia nu este selectivă şi rezultă toţi mononitroderivaţii izomeri. În unele cazuri se poate substitui chiar şi a doua grupă nitro. Dinitroalcanii se formează doar în reacţia cu dioxid de azot. Nitrarea în fază lichidă se aplică la a. superiori, cu acid azotic concentrat, la 105—110°C. Se formează în special di- şi polinitroderivaţi şi, în mai mică măsură, mononitroderivaţi.

Sulfonarea a. cu formare de acizi alcansulfonici se efectuează fie cu acid sulfuric oleum, fie cu clorură de sulfuril, urmată de hidroliza sulfoclorurii formate, fie cu dioxid de sulf în prezenţă de apă şi oxigen la 40—50°C, în lumină UV.

Alchilarea a. cu alchene din care rezultă a. superiori ramificaţi este un procedeu important pentru obţinerea de benzine cu cifre octanice mari. Alchilarea se poate face termic sau catalitic. A. normali se alchilează preferenţial termic la cca 500°C şi 150—300 at. Alchilarea termică se face mai uşor cu etenă decît cu alchene superioare. Alchilarea catalitică se aplică preferenţial la a. ramificaţi la temperaturi cuprinse între −30 şi +100°C şi presiuni de 1—15 at. Drept catalizator se pot utiliza fie acizi Lewis, fie acizi protonici. Clorura de aluminiu promotată cu acid clorhidric se foloseşte mai ales la alchilarea cu etenă. La alchilarea cu alchene superioare se preferă utilizarea unor catalizatori acizi, mai ales acid fluorhidric care nu are caracter oxidant. Produsele de alchilare catalitică şi termică nu sînt identice. (*V. Alchilare.*)

Izomerizarea a. este un proces reversibil care are loc la temperaturi moderate (50—100°C) şi presiuni medii (15—25 at) în prezenţă de acizi Lewis (clorură sau bromură de aluminiu). Mecanismul acestui proces a fost elucidat de Neniţescu. A. cu catenă mai lungă decît butanul tind să sufere reacţii de cracare în cursul izomerizării. La *n*-pentan şi *n*-hexan prezenţa hidrogenului inhibă reacţia de cracare. Acest efect inhibant al hidrogenului nu mai este eficient la hidrocarburile superioare.

Oxidarea a. se poate realiza în diverse condiţii şi cu diverşi agenţi de oxidare. Prin oxidarea cu abur se formează un amestec de monoxid de carbon şi hidrogen. Oxidarea directă a a. cu aer în fază de vapori conduce la un amestec de alcooli, aldehide, cetone şi acizi inferiori. Oxidarea se face cel mai uşor la carbonul terţiar. Uşurinţa de oxidare creşte cu lungimea catenei. În prima fază se formează probabil hidroperoxizi care ulterior se descompun la compuşi carbonilici sau acizi. Prin oxidarea gazului natural cu aer la 460°C în prezenţa unui catalizator de fosfat de aluminiu şi oxid de cupru se formează alcool metilic, formaldehidă şi acetaldehidă. A. superiori se oxidează în fază lichidă, cu aer, cu formare de acizi monocarboxilici liniari, alături de cantităţi variabile de alţi produşi de oxidare.
Arderea a. în aer are loc cu degajare mare de căldură, ceea ce a determinat principala utilizare a acestor compuşi drept combustibili.

Descompunerea termică a a. se realizează la temperaturi relativ ridicate, deoarece a. manifestă o stabilitate termică

relativ ridicată. În funcție de pragul termic, reacțiile se denumesc de cracare (sub 650°C) sau de piroliză (peste 650°C). Metanul este stabil pînă la cca 900°C. A. superiori se descompun la temperaturi mai scăzute (400—600°C), suferind reacții de rupere a legăturilor carbon-carbon (cracare) sau carbon-hidrogen (dehidrogenare). Prin cracare se formează un amestec de a. și alchene inferioare, scindarea legăturilor făcîndu-se statistic:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \begin{cases} \rightarrow CH_4 + CH_2=CH-CH_3 \\ \rightarrow CH_3-CH_3 + CH_2=CH_2 \end{cases}$$

În prezența catalizatorilor se poate controla și promova un anumit tip de reacție: catalizatorii de nichel, cobalt și fier favorizează formarea de negru de fum și hidrogen; oxidul de crom promotează dehidrogenarea, iar dioxidul de siliciu depus pe alumină conduce la produșii de cracare. Reacția de dehidrogenare a a. la alchene se aplică cu rezultate mai bune la a. inferiori: hidrocarburile superioare manifestă o tendință marcată de a suferi reacții de cracare. Reacția de dehidrogenare a butanilor la butene are aplicații industriale largi, folosind oxid de crom depus pe alumină drept catalizator la 550—590° și 1—2 at. În condiții similare, a. cu catene de 6—8 atomi de carbon suferă reacții de dehidrociclizare, urmate de dehidrogenare, conducînd în final la hidrocarburi benzenice.

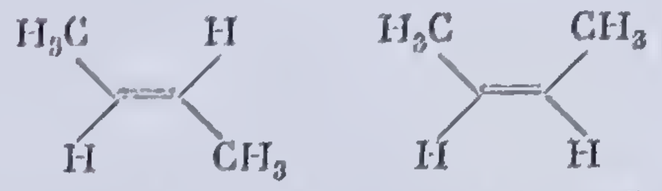
V. și *Metan*, *Benzine*, *Gaze de rafinărie*.

ALCHENE, hidrocarburi aciclice liniare sau ramificate care conțin în moleculă o dublă legătură între doi atomi de carbon. A. corespund formulei generale C_nH_{2n}, în care n este un număr întreg și la valori începînd cu 2. Alchenele sînt izomere cu cicloalcanii și au un indice de nesaturare egal cu 1.

Nomenclatura. Denumirea a. se face înlocuind sufixul *an* al alcanilor cu *enă*: etenă, propenă etc. Denumirile etilenă, propilenă etc. sînt incorecte și nesistematice. Începînd cu alchena cu patru atomi de carbon în moleculă — butena, apare posibilitatea izomeriei de poziție și trebuie precizat locul dublei legături prin cifre. Numerotarea se face după principiul numerelor celor mai mici și se indică doar cifra atribuită primului atom de carbon implicat în dubla legătură. În compușii cu structură mai complexă, prezența dublei legături se indică prin litera Δ, iar indicarea atomilor implicați în dubla legătură se face prin cifre scrise ca exponent după Δ.

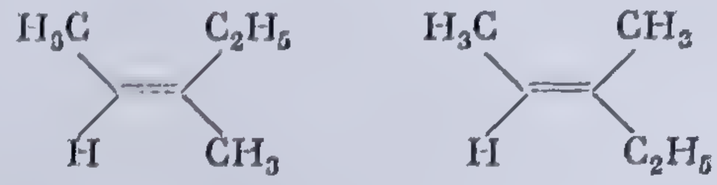
A. mai sînt denumite generic olefine, de la numele vechi al etenei de gaz oleifiant, generator de ulei, deoarece prin reacția cu clorul formează un compus uleios, 1,2-dicloroetanul.

Structură. Atomul de carbon implicat într-o dublă legătură se găsește în starea de hibridizare sp^2 și formează deci trei legături coplanare care formează între ele unghiuri de 120°. Electronii p ai fiecărui atom de carbon implicat în dubla legătură formează o legătură π, perpendiculară pe planul legăturilor σ. Această legătură π este mai slabă decît legătură σ și explică astfel reactivitatea mare a alchenelor și tendința lor de a participa în reacții de adiție prin care legătura π se transformă în legături σ, mai stabile. Lungimea unei duble legături carbon-carbon neconjugate este 1,32 Å. Electronii π au o mobilitate mult mai marcată decît electronii σ și explică polarizabilitatea alchenelor. Totodată densitatea mare de sarcină negativă a dublei legături va determina afinitatea marcată pentru agenții electrofili și participarea în reacții electrofile. Orientarea perpendiculară a legăturii π pe planul legăturilor σ produce împiedicarea rotației libere în jurul dublei legături și apariția izomeriei geometrice. A. nesimetric substituite la același atom de carbon al dublei legături vor prezenta doi izomeri geometrici, numiți, mai demult, *cis* și *trans*, în funcție de orientarea de aceeași parte sau de părți opuse ale planului dublei legături:



trans-2-butenă sau *E*-2-butenă — *cis*-2-butenă sau *Z*-2-butenă

La a. cu mai mulți substituenți se utilizează convenția actuală de notare *E*—*Z* pentru denumirea izomerilor geometrici:



Z-3-metil-2-pentenă — *E*-3-metil-2-pentenă

Stare naturală. Datorită reactivității marcate a dublei legături, a. sînt puțin răspîndite în stare naturală.

Metode de preparare. Majoritatea procedeelor prin care se formează a. se bazează pe reacții de eliminare.

Deshidratarea alcoolilor (eliminarea de apă) se poate efectua prin încălzirea cu un acid (acid sulfuric, acid fosforic sau

$$RCH_2-CH_2OH \rightarrow RCH=CH_2 + H_2O$$

chiar sulfat acid de potasiu). În prima fază se formează prin adiție un ester anorganic care suferă apoi eliminarea propriu-zisă la temperaturi de cca 170°C. Eliminarea apei se poate face și prin cataliză eterogenă, trecînd alcoolul în stare de vapori la 300—400°C peste oxid de aluminiu sau silicat de aluminiu. Prin deshidratarea alcoolilor superiori rezultă amestecuri de a. în care predomină 2-alchena. Dacă se folosește oxid de toriu se formează predominant 1-alchena.

Alcoolii secundari și terțiari se transformă în a. prin distilare, în prezență de urme de iod drept catalizator (metoda Hibbert). Eliminarea de apă din alcooli se face de multe ori cu migrarea dublei legături. Alcoolul *n*-butilic formează preponderent 2-butena. Ordinea de reactivitate a alcoolilor în reacția de deshidratare este: terțiar > secundar > primar. De remarcat că alcoolii aromatici de tipul 1- sau 2-feniletanolului se deshidratează foarte ușor datorită efectului activant al grupei aril.

Dehidrohalogenarea halogenurilor de alchil se efectuează prin tratarea cu hidroxizi alcalini în soluție alcoolică:

$$RCH_2-CH_2Hal \xrightarrow[\text{alcool}]{KOH} RCH=CH_2 + HHal$$

Halogenurile terțiare se dehidrohalogenează și în prezența unor baze mai slabe, cum sînt anilina, piridina sau chinolina. Prin dehidrohalogenarea compușilor secundari se formează preferențial alchena cea mai substituită (regula lui Zaițev):

$$CH_3-CH_2-CHCl-CH_3 \rightarrow \underset{81\,\%}{CH_3-CH=CH-CH_3} + \underset{19\,\%}{CH_3-CH_2-CH=CH_2}$$

Același regulă se aplică și la reacția de eliminare a apei din alcooli.

Dehalogenarea dihalogenurilor vicinale se face prin tratare cu pulbere de zinc în soluție alcoolică:

$$RCHCl-CH_2Cl \xrightarrow[-ZnCl_2]{Zn} RCH=CH_2$$

Descompunerea termică a hidroxizilor de amoniu cuaternari având radicali alchil mai mari ca metilul (degradarea Hofmann); ordinea de eliminare preferențială a radicalilor alchil este terțiar> secundar> primar:

$$\left[\begin{matrix} Me_3C-N^+-CH_2CH_3 \\ | \\ Me_2 \end{matrix}\right] OH^- \rightarrow \underset{92,8\%}{(CH_3)_2C=CH_2} + \underset{8,2\%}{CH_2=CH_2}$$

În sistemele în care se pot forma mai mult a. izomere, se formează preferențial alchena cea mai puțin substituită (regula lui Hofmann):

$$CH_3-\underset{\underset{{}^+NMe_3\ HO^-}{|}}{CH}-CH_2-CH_3 \rightarrow \underset{95\%}{CH_3-CH_2-CH=CH_2} + \underset{5\%\ (cis+trans)}{CH_3-CH=CH-CH_3}$$

Regula lui Hofmann se aplică în reacțiile de eliminare a tuturor sărurilor oniu. Sărurile de sulfoniu se comportă asemănător cu hidroxizii de amoniu cuaternar și se supun regulei lui Hofmann:

$$(C_2H_5)_3S^+OH^- \rightarrow CH_2=CH_2 + (C_2H_5)_2S + H_2O$$

Alcanii se dehidrogenează catalitic în prezență de oxid de crom la 450–600°C, formînd amestecuri de a.: *n*-butanul dă astfel 1-butenă și *cis*+*trans*-2-butenă.
O metodă cu largi aplicații industriale este procedeul de cracare a alcanilor care conduce la un amestec de alcani și a. cu catenă mai mică decît alcanul inițial. Dezavantajul procedeului este complexitatea amestecului de produși formați (V. și *Alcani*).
Acizii α,β-nesaturați se decarboxilează ușor prin încălzire în prezență de cupru sau săruri de cupru în chinolină la reflux, dînd a. De ex. acidul cinamic duce la stiren.
Prin încălzirea aminoxizilor la cca 120°C se formează a. și dialchilhidroxilamină (reacția Cope):

$$RCH_2-CH_2-CH_2-N(O)Me_2 \rightarrow RCH_3-CH=CH_2 + HONMe_2$$

Reacția decurge printr-o stare de tranziție ciclică și este stereospecifică, conducînd la alchena *cis*, spre deosebire de celelalte procedee de eliminare mai puțin stereospecifice și care decurg preferențial în *trans*.
O altă reacție stereospecifică în *cis* este descompunerea termică a xantogenaților (reacția Ciugaev) cu formare de *cis*-alchenă:

$$RCH_2-CHOH-R' \xrightarrow[2.\ CS_2]{1.\ Na} RCH_2-CH(R')OCSSNa \xrightarrow{CH_3I}$$

$$\rightarrow RCH_2-CH(R')OCSSCH_3 \xrightarrow{110-120^\circ} \begin{matrix} R & & R' \\ & \diagdown\ \diagup & \\ H & & H \end{matrix}$$

Un alt grup de metode, denumite în general reacții de alchilidenare sau olefinare, constă în transformarea unui compus carbonilic într-o alchenă prin condensare cu un reactant potrivit. Cel mai cunoscut procedeu din acest grup de reacții este metoda Wittig, care are loc după schema:

$$Ar_3P + CH_3Br \rightarrow [Ar_3PCH_3]Br^- \xrightarrow[-C_6H_6,\ -LiBr]{PhLi} Ar_3P=CH_2$$

$$\xrightarrow{RCOR'} RR'C=CH_2 + Ar_3PO$$

Există numeroase variante ale acestei metode printre care procedeul Horner-Emmons, care utilizează fosfonat în locul fosfinei, sau metoda Peterson în care se folosesc derivați sililați. Avantajul procedeelor de olefinare este posibilitatea de introducere a dublei legături într-o poziție bine definită, iar în unele cazuri și cu o regio- și stereoselectivitate netă.
A. se mai pot prepara folosind ca materie primă alchinele, fie prin hidrogenare selectivă cu catalizator Lindlar (paladiu depus pe cărbune și otrăvit cu sulfat de plumb), fie prin procedeul modern de hidrometalare și hidroliză. Hidrometalarea reprezintă reacția de adiție a unui compus organometalic la o legătură multiplă. În funcție de natura compusului organometalic, hidrometalările se clasifică în hidroborare (metoda H. C. Brown), hidroaluminare, hidrozirconare etc.

$$RC\equiv CH + R'_2BH \rightarrow RCH=CHBR'_2 \xrightarrow{+H_2O} RCH=CH_2 + R'_2BOH$$

Avantajul deosebit al procedeelor de hidrometalare este versatilitatea procedeului care decurge cu o regio- și stereospecificitate foarte avansate și controlabile.

Proprietăți fizice. **A.** nu se deosebesc prea mult de alcani în privința proprietăților lor fizice. Primii termeni (etena, propena și cele 4 butene) sînt gaze, următorii sînt lichide, iar a. superioare sînt solide. Densitățile a. sînt puțin mai mari decît ale alcanilor.

Reacții. Reactivitatea mare a dublei legături din a. marchează proprietățile caracteristice ale acestei clase de hidrocarburi. Reacțiile tipice sînt reacțiile de adiție și poliadiție. Hidrogenarea a. conduce la alcani și se efectuează catalitic eterogen cu nichel (Sabatier-Senderens, 1899) sau cu negru de platină sau negru de paladiu (Willstätter), ori, recent, cu catalizatori omogeni de Rh sau Ru. Dubla legătură a a. nu este totuși suficient de activată pentru a putea fi redusă cu hidrogen în stare născîndă (metal și donori de protoni). Halogenii adiționează foarte ușor la a., formînd dihaloalcani vicinali. Adiția bromului la a. este una din cele mai uzuale metode analitice calitative pentru sistemele nesaturate (decolorarea apei de brom). Reactivitatea halogenilor în această reacție scade în ordinea Cl> Br> I. Dacă a. se tratează cu halogeni (clor, brom), în soluție apoasă diluată se formează halohidrine, reactantul formal fiind acidul hipohalogenos:

$$CH_3-CH=CH_2 + HOCl \rightarrow CH_3-CHOH-CH_2Cl$$

Regiospecificitatea adiției hidracizilor la a. este dirijată de efectele electronice exercitate de substituenții atașați la dubla legătură. Regula empirică a lui Markovnikov (1870) stabilește că în general halogenul se atașază la atomul de carbon cel mai substituit.
Regula empirică a lui Markovnikov se explică prin mecanismul heterolitic electrofil de adiție la sistemele nesaturate. Efectul inductiv respingător de electroni ($+I_s$) al grupelor alchil atașate la dubla legătură a a. creează o densitate mai mare de sarcină negativă la atomul de carbon mai puțin substituit al dublei legături. Protonul format prin heteroliza hidracizilor se va atașa la atomul de carbon cu densitatea maximă de sarcină negativă, creînd un carbocation la carbonul vecin, la care se leagă anionul prezent în mediul de reacție:

$$CH_3 \rightarrow CH=\overset{\frown}{CH_2} + H^+ \rightarrow CH_3-CH^+-CH_3 \xrightarrow{X^-}$$

$$\rightarrow CH_3-CHX-CH_3$$

În cazul unui substituent cu efect inductiv atrăgător de electroni ($-I_s$), ca grupa trifluorometil din trifluoropropenă, adiția se face aparent contrar regulei lui Markovnikov, deoarece polarizarea dublei legături este inversată:

$$CF_3 \leftarrow \overset{\frown}{CH}=CH_2 + H^+ \rightarrow CF_3-CH_2-{}^+CH_2 \xrightarrow{X^-}$$

$$\rightarrow CF_3-CH_2-CH_2X$$

Tabelul 1

Constantele fizice ale unor alchene

Alchena	Formula	p.t.	p.f.	d_4^{20}
Etenă	$CH_2=CH_2$	−165,5	−103,9	0,570*
Propenă	$CH_3-CH=CH_2$	−186,2	− 47,7	0,610*
1-Butenă	$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	−190	− 6,5	0,626*
cis-2-Butenă	$CH_3-CH=CH-CH_3$	−139,3	+ 3,73	0,630*
trans-2-Butenă		−106,8	0,96	0,630*
Izobutenă (2-metil-propenă)	$(CH_3)_2C=CH_2$	−140,7	− 6,6	0,627*
1-Pentenă	$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	−165,2	+ 30,1	0,643
cis-2-Pentenă	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$	−151,4	37	0,650
trans-2-Pentenă		−140,2	35,8	0,648
2-Metil-1-butenă	$CH_3-CH_2-C(CH_3)=CH_2$	−137,6	31	0,650
2-Metil-2-butenă (Trimetiletenă)	$(CH_3)_2C=CHCH_3$	−133,8	38,6	0,660
3-Metil-1-butenă (Izopropiletenă)	$(CH_3)_2CH-CH=CH_2$	−168,4	20,1	0,630
1-Hexenă	$CH_3(CH_2)_3CH=CH_2$	—	63,5	0,673
1-Heptenă	$CH_3(CH_2)_4CH=CH_2$	−119	93,1	0,697
1-Octenă	$CH_3(CH_2)_5CH=CH_2$	—	122,5	0,716
1-Nonenă	$CH_3(CH_2)_6CH=CH_2$	—	139,5	0,743
1-Decenă	$CH_3(CH_2)_7CH=CH_2$	− 87	172	0,748
1-Hexadecenă (Cetenă)	$CH_3(CH_2)_{13}CH=CH_2$	+ 4	274	0,789

* La punctul de fierbere

Tendința hidracizilor de a participa în reacția de adiție scade în ordinea HI > HBr > HCl. Dacă adiția de acid bromhidric se face în prezența oxigenului sau a luminii ultraviolete, bromul se atașază invers regulei lui Markovnikov, la atomul de carbon cel mai puțin substituit (reacția Kharasch):

$$CH_3-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{peroxizi}} CH_3-CH_2-CH_2Br$$

Spre deosebire de adiția normală a hidracizilor, care decurge după mecanismul heterolitic electrofil, adiția în condiții peroxidice după Kharasch ar decurge după un mecanism homolitic radicalic.

Inițiere: $HBr + ROO^{\cdot} \rightarrow Br^{\cdot} + ROOH$

Propagare: $Br^{\cdot} + CH_3-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-\dot{C}H-CH_2Br$

$CH_3-\dot{C}H-CH_2Br + HBr \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2Br + Br^{\cdot}$

Terminare: $2\ Br^{\cdot} \rightarrow Br_2$

$Br^{\cdot} + CH_3-\dot{C}H-CH_2Br \rightarrow$

$\rightarrow CH_3-CHBr-CH_2Br$

$2\ CH_3-\dot{C}H-CH_2Br \rightarrow$

$\rightarrow BrCH_2-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2Br$

Ceilalți hidracizi nu participă însă în reacția Kharasch. Acidul sulfuric reacționează cu a. și formează prin adiție sulfați acizi de alchil:

$$CH_2=CH_2 + HOSO_3H \rightarrow CH_3CH_2OSO_3H$$

Adiția se face respectîndu-se regula lui Markovnikov. Prin hidroliza ulterioară a esterilor anorganici se obțin alcooli, reacția globală fiind considerată ca o adiție de apă la a. A. mai pot adiționa trioxid de azot, formînd nitrozite:

$$RCH=CHR' + N_2O_3 \rightarrow RCH(NO)-CH(NO_2)R'$$

hipoazotidă, rezultînd nitrozate:

$$RCH=CHR' + 2\ NO_2 \rightarrow RCH(NO_2)-CHR'(NO_2)$$

sau clorură de nitrozil, care conduce la nitrozocloruri:

$$RCH=CHR' + NOCl \rightarrow RCH(Cl)-CHR'(NO)$$

O reacție de adiție de mare importanță industrială este reacția de hidroformilare (sinteza oxo) prin care se prepară aldehide și care constă în tratarea a. cu un amestec echimolar de monoxid de carbon și hidrogen în prezență de metalcarbonil drept catalizatori (V. *Aldehide*).

Comparativ cu alcanii, a. sînt mult mai sensibile la acțiunea diverșilor agenți oxidanți. Modul în care are loc reacția și produșii care se formează variază mult și sînt dependenți de natura agentului oxidant. Reacțiile pot avea loc cu desfacerea numai a legăturii π sau cu ruperea completă a dublei legături.

Reacția cu permanganatul de potasiu în soluție alcalină (reactiv Baeyer) se utilizează, ca și reacția cu apă de brom, ca metodă analitică de identificare a a. Din reacție rezultă un *cis*-1,2-diol:

$$RCH=CHR' + [O] \xrightarrow{H_2O} RCH(OH)-CHR'(OH)$$

cis-Dioli se formează și în reacția cu tetroxidul de osmiu (Criegee, 1936):

$$\begin{matrix} R-CH \\ \| \\ R-CH \end{matrix} + OsO_4 \rightarrow \begin{matrix} R-CH-O \\ | \\ R-CH-O \end{matrix} Os\begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow \begin{matrix} R-CHOH \\ | \\ R-CHOH \end{matrix} + H_2OsO_4$$

Reacţia se mai poate efectua folosind ca agent oxidant un clorat ori metaperiodat alcalin şi tetroxid de osmiu în cantităţi catalitice (metoda Lemieux-Johnson).
În reacţia cu peracizi organici (acizi perbenzoic, perftalic sau peracetic) se formează epoxizi (oxirani) (Prilejaev, 1909):

$$RCH=CHR' + R''CO_3H \rightarrow RCH-CHR' + R''CO_2H$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \backslash O /$$

Prin adiţia apei la epoxid se formează 1,2-dioli *trans*, deoarece deschiderea ciclului epoxidic se face în *trans*.
Oxidarea în condiţii mai energice produce ruperea completă a dublei legături. Acest lucru se realizează prin reacţia cu permanganat de potasiu în mediu acid sau cu dicromat alcalin şi acid sulfuric. Această reacţie de degradare oxidativă permite deselarea poziţiei dublei legături pe baza produşilor formaţi în reacţie. În funcţie de gradul de substituţie al dublei legături se formează acizi carboxilici sau cetone sau se degajă dioxid de carbon:

$$RR'C=CHR'' \xrightarrow{[O]} RR'C=O + R''COOH$$

$$R_2C=CH_2 \xrightarrow{[O]} R_2C=O + CO_2$$

Un alt agent oxidant tipic pentru a. este ozonul (Harries, 1904). Această reacţie este, de asemenea, utilizată pentru stabilirea structurii alchenei, fiind o reacţie care decurge unitar. În reacţie se formează ozonide care prin hidroliză se transformă în aldehide sau cetone:

$$RR'C=CHR'' + O_3 \rightarrow RR'C\begin{matrix}O\\ \diagup\quad\diagdown\\ O-O\end{matrix}CHR'' \xrightarrow[-H_2O_2]{+H_2O} \rightarrow RR'C=O + R''CHO$$

Prin identificarea compuşilor carbonilici rezultaţi în urma ozonolizei se stabileşte cu precizie poziţia avută de dubla legătură în a.
Pe lîngă reacţiile menţionate, a. pot da şi reacţii de substituţie ale unui atom de hidrogen de la carbonul vecin dublei legături, care se numeşte „poziţie alilică". Reacţia a. cu oxigen molecular la temperatură obişnuită poartă numele impropriu de autoxidare. De fapt este un atac al moleculei de oxigen în poziţia alilică, foarte reactivă, formîndu-se în prima fază un hidroperoxid şi care se poate reduce apoi la alcoolul alilic corespunzător.

$$RCH_2-CH=CH_2 + O_2 \rightarrow RCH(OOH)-CH=CH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow RCHOH-CH=CH_2$$

Procesul decurge prin reacţii înlănţuite autocatalizate.
Alte reacţii de substituţie în poziţie alilică sînt cele de acetoxilare cu tetracetat de plumb în acid acetic:

$$RCH_2-CH=CH_2 + Pb(OAc)_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow RCH(OAc)-CH=CH_2 + Pb(OAc)_2 + CH_3COOH$$

sau de hidroxilare prin tratare cu dioxid de seleniu.
Prin tratarea a. cu *N*-bromosuccinimidă (NBS), în tetraclorură de carbon la reflux, se realizează bromurarea în poziţie alilică:

$$RCH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{NBS} RCHBr-CH=CH_2$$

Toate reacţiile de substituţie în poziţie alilică au ca trăsătură comună că decurg după un mecanism homolitic (radicalic). Cea mai importantă reacţie din punct de vedere tehnologic a a. este reacţia de poliadiţie, polimerizarea vinilică, care conduce la compuşi macromoleculari. Această reacţie va fi prezentată separat (*V. Polimerizare*).

V. şi *Alcani, Alcooli, Carbometalare, Degradarea Hofmann, Hidroaluminare, Hidroborare, Hidrometalare, Hidrozirconare, Polimerizare, Reacţia Ciugaev, Reacţia Wittig. Regula Hofmann, Regula Zaiţev.*

ALCHIL, grupă hidrocarbonată monovalentă, provenită din alcani, prin eliminarea unui atom de hidrogen de la oricare din atomii de carbon ai catenei. Pentru denumirea grupei a. se înlocuieşte terminaţia an a alcanului cu terminaţia il caracteristică pentru grupa monovalentă, dar se ţine seama prin prefixe sau cifre de poziţia atomului de carbon de la care s-a eliminat atomul de hidrogen. Grupele sau radicalii a. se notează prin simbolul general R.

CH_3-	metil
CH_3CH_2-	etil
$CH_3CH_2CH_2-$	propil
$CH_3-\underset{\vert}{CH}-CH_3$	izopropil
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$	*n*-butil
$CH_3-CH_2-\underset{\vert}{CH}-CH_3$	*s*-butil
$(CH_3)_2CH-CH_2-$	izobutil
$(CH_3)_3C-$	*t*-butil
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	*n*-pentil sau *n*-amil sau 1-amil
$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\vert}{CH}-CH_3$	2-pentil sau 2-amil
$CH_3-CH_2-\underset{\vert}{CH}-CH_2-CH_3$	3-pentil sau 3-amil
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$	2-metil-1-butil
$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-$	3-metil-1-butil sau izopentil sau izoamil
$CH_3-CH_2-\underset{\vert}{C}(CH_3)-CH_3$	2-metil-2-butil sau *t*-pentil sau *t*-amil
$CH_3-CH(CH_3)-\underset{\vert}{CH}-CH_3$	3-metil-2-butil
$(CH_3)_3C-CH_2-$	neopentil sau 2,2-dimetilpropil

Prin extensie sînt consideraţi ca alchili şi radicalii proveniţi prin îndepărtarea unui atom de hidrogen de la catena laterală saturată a unui compus aromatic sau nesaturat:

$CH_2=CH-CH_2-$	alil
$C_6H_5CH_2-$	benzil
$C_6H_5\underset{\vert}{CH}-CH_3$	α-feniletil
$C_6H_5CH_2-CH_2-$	β-feniletil

ALCHILARE, reacţie prin care un radical alchil se introduce prin adiţie sau substituţie într-un compus organic sau anorganic. Reacţiile de a. se clasifică în funcţie de tipul legăturii pe care o formează grupa alchil. Aşadar, reacţia de a. include formarea de legături carbon-carbon (*C*-a.: sinteze de alcani sau izoalcani, omologarea alchenelor, alchinelor, cicloalcanilor, a. hidrocarburilor aromatice), carbon-oxigen (*O*-a.: sinteze de eteri, esteri, hidroperoxizi sau peroxizi), carbon-azot (*N*-a.: amoniacului sau aminelor), carbon-sulf (*S*-a.: sinteze de mercaptani), carbon-metal (sinteza tetraetilplumbului) etc. Cei mai uzuali agenţi de a. sînt alchenele, halogenurile de alchil, esterii organici şi anorganici, alcoolii, diazoderivaţii alifatici şi sărurile de trialchiloxoniu.

C-Alchilarea. Reacţia de a. la carbon este una din cele mai importante metode sintetice în chimia organică pentru formarea catenelor de atomi de carbon. Reacţia de *C*-a. se poate clasifica după substratul care se alchilează.

Reacţia de a. a alchinelor care reprezintă o metodă de homologare a acetilenei constă în tratarea derivatului organoalcalin sau organomagnezian al unei alchine terminale cu halogenuri de alchil (V. *Alchine*).

În seria aromatică, cea mai răspîndită este reacţia de a. electrofilă Friedel-Crafts (V. *Reacţia Friedel-Crafts*). Se mai poate utiliza şi reacţia Wurtz-Fittig de condensare a halogenurilor de aril cu halogenura de alchil în prezenţă de sodiu metalic sau de fenillitiu în varianta Wittig-Witt, care se aplică în special la sinteza de macrocicluri (V. *Reacţia Wurtz-Fittig*).

Una din cele mai versatile şi utilizate reacţii de a. cu formare de legături carbon-carbon sau carbon-oxigen este a. anionilor enolaţi ambidenţi, impropriu numită astfel deoarece enolatul este reactantul nucleofil, iar agentul de a. este substratul. Anionii enolaţi se formează sub acţiunea unei baze tari asupra unui atom de hidrogen activat de vecinătatea unor grupe atrăgătoare de electroni. Principalii compuşi care formează carbanioni prin eliminarea de hidrogen sub acţiunea bazelor tari (compuşi cu metilen activ) sînt prezentaţi în tabelul următor :

Compus	Formulă
Ester malonic	$ROOC-CH_2-COOR$
Ester cianacetic	$ROOC-CH_2-CN$
Ester acetilacetic (β-cetoesteri)	$CH_3-CO-CH_2-COOR$
Acetilacetonă (β-dicetone)	$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$
Ester nitroacetic	$ROOC-CH_2-NO_2$
Malononitril	$NC-CH_2-CN$
β-Cetosulfone şi β-sulfonesteri	$XOC-CH_2-SO_2R$ (X = R′ sau R′O)
β-Cetoaldehide	$R-CO-CH_2-CHO$

Majoritatea acestor compuşi poate suferi şi reacţia de dialchilare deşi aciditatea celui de al doilea atom de hidrogen este micşorată de fixarea unei grupe alchil. Sintezele cu ester malonic sodat se utilizează foarte mult în prepararea de acizi atunci cînd a. propriu-zisă este urmată de hidroliză şi decarboxilare şi formal se poate considera că halogenul din derivatul halogenat se înlocuieşte cu un rest de acid acetic, lungind catena derivaţilor halogenaţi cu doi atomi de carbon :

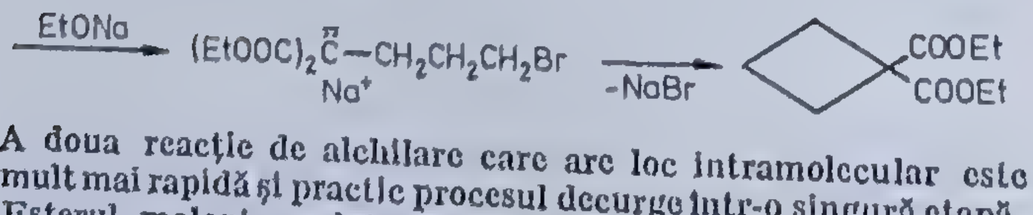
$$(EtOOC)_2CH_2 \xrightarrow[-EtOH]{EtONa} (EtOOC)_2\ddot{C}HNa^+ \xrightarrow[-NaHal]{+RHal} (EtOOC)_2CHR$$

$$\xrightarrow[-EtOH,\ -CO_2]{HO^-} HOOC-CH_2-R$$

Sintezele cu ester malonic sodat se aplică şi la obţinerea de cicluri mici prin reacţia cu derivaţi α,ω-dihalogenaţi :

$$(EtOOC)_2\ddot{C}HNa^+ + BrCH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[-NaBr]{}$$

$$\rightarrow (EtOOC)_2CHCH_2CH_2CH_2Br \rightarrow$$



A doua reacţie de alchilare care are loc intramolecular este mult mai rapidă şi practic procesul decurge într-o singură etapă. Esterul malonic sodat reacţionează şi cu epoxizii, atacînd atomul de carbon cel mai puţin substituit.

În cazul anionilor ambidenţi, a. se poate produce atît la atomul de carbon (*C*-a.), cît şi la atomul de oxigen (*O*-a.), datorită echilibrului tautomer exemplificat la esterul acetil-acetic sodat :

$$CH_3-CO-\ddot{C}H-COOEt \rightleftarrows CH_3-C(O^-)=CH-COOEt$$

Într-adevăr, la tratarea esterului acetilacetic sodat cu halogenuri de alchil are loc *C*-a. :

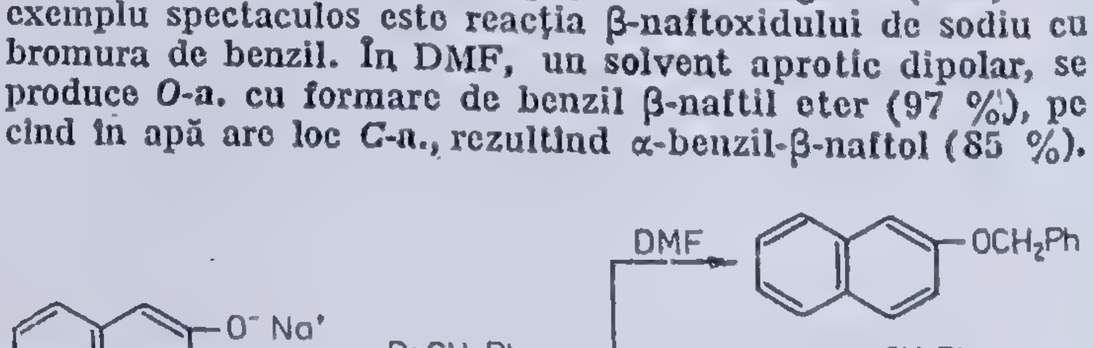
$$CH_3-CO-\underset{Na^+}{\ddot{C}H}-COOEt + RHal \xrightarrow[-NaHal]{} CH_3-CO-CHR-COOEt$$

pe cînd la tratarea cu clorometil metil eter se produce *O*-a. :

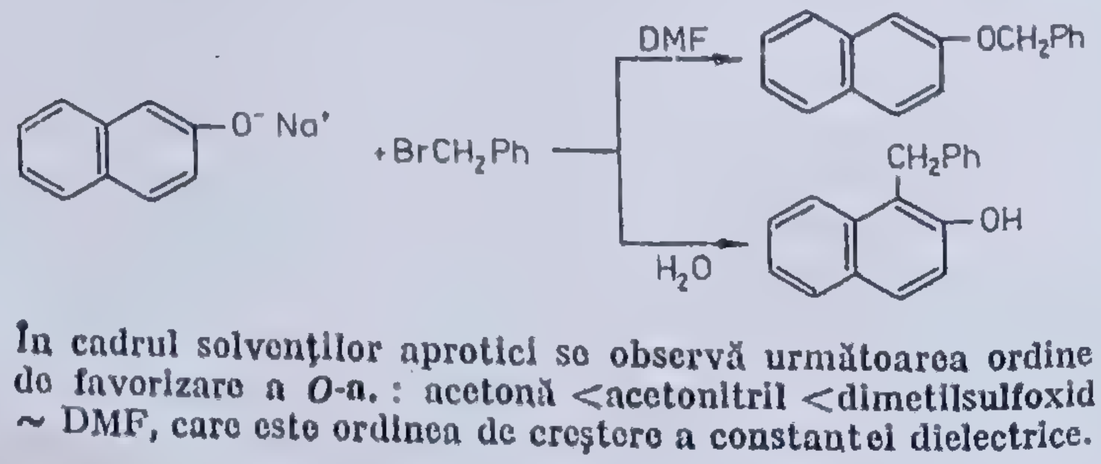
$$CH_3-C(O^-)=CH-COOEt + ClCH_2-O-CH_3 \xrightarrow[-NaCl]{}$$

$$\rightarrow CH_3-C(OCH_2OCH_3)=CH-COOEt$$

Rolul determinant al orientării a. îl are electronegativitatea relativă a celor două poziţii reactive. Reacţiile de a. fiind ireversibile ele se găsesc sub control cinetic. În cazul unui mecanism SN1, se alchilează atomul cel mai electronegativ (O ▷ N ▷ C), care are densitatea maximă de electroni. În exemplul menţionat, clorometil metil eterul formează un cation stabilizat prin conjugare care reacţionează prin mecanism SN1 :



Într-o reacţie de tip SN2 se alchilează atomul cel mai puternic polarizabil şi cel mai puţin electronegativ. Aceasta explică şi tendinţa marcată de a. a tioureei la sulf cu formarea de săruri de *S*-alchiltiuroniu, deoarece sulful este puternic polarizabil şi va fi centrul de reacţie preferat într-o a. SN2. Solventul joacă de asemenea un rol important în orientarea a. Solvenţii protici formează legături de hidrogen cu atomul cel mai electronegativ, micşorînd reactivitatea acestuia şi favorizînd deci a. la centrul de reacţie mai puţin electronegativ (*C*-a.). Un exemplu spectaculos este reacţia β-naftoxidului de sodiu cu bromura de benzil. În DMF, un solvent aprotic dipolar, se produce *O*-a. cu formare de benzil β-naftil eter (97 %), pe cînd în apă are loc *C*-a., rezultînd α-benzil-β-naftol (85 %).



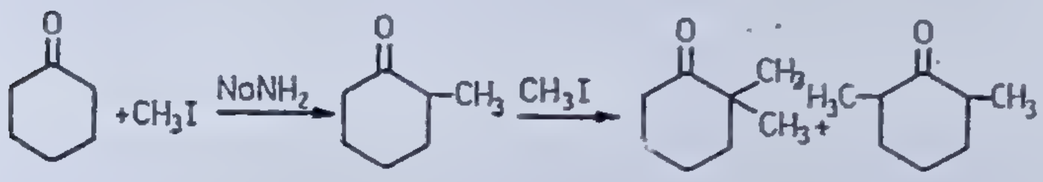
În cadrul solvenţilor aprotici se observă următoarea ordine de favorizare a *O*-a. : acetonă <acetonitril <dimetilsulfoxid ~ DMF, care este ordinea de creştere a constantei dielectrice.

Alţi factori care favorizează sensul reacţiei de a. a anionilor ambidenţi este volumul grupei alchil a agentului de a., care de fapt determină tipul de mecanism de reacţie. În mod normal, viteza de substituţie prin mecanism unimolecular scade de la carbonul terţiar la primar, ceea ce se observă şi în cazul reacţiilor de a. Totodată tendinţa de *C*-a. creşte în ordinea clorură < bromură < iodură, paralel cu reducerea electronegativităţii halogenului.

A. β-cetoesterilor este un procedeu sintetic important, pentru că poate conduce la două tipuri de compuşi, în funcţie de tratamentul ulterior al produsului mono- sau dialchilat; β-cetoesterii pot suferi o scindare cetonică în mediu acid, rezultînd cetone, cînd se lungeşte catena cu trei atomi de carbon, sau o scindare acidă în mediu bazic, cu formare de acizi posedînd doi atomi de carbon legaţi de grupa R:

$$CH_3-CO-CH_2-COOEt \xrightarrow[-EtOH]{EtONa} \rightarrow CH_3-CO-\overset{\ominus}{\underset{Na^+}{\overset{\cdot\cdot}{C}}}H-COOEt \xrightarrow[-NaHal]{+RHal} \rightarrow CH_3-CO-CHR-COOEt \xrightarrow[HO^-]{H^+} -\begin{cases} \longrightarrow CH_3-CO-CH_2R + CO_2 + EtOH \\ \longrightarrow RCH_2-COOH + CH_3COOH + EtOH \end{cases}$$

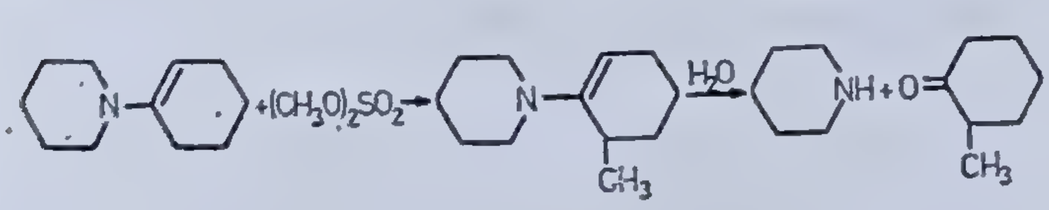
Cetonele enolizabile participă în reacţiile de *C*-a., în prezenţă de baze tari:



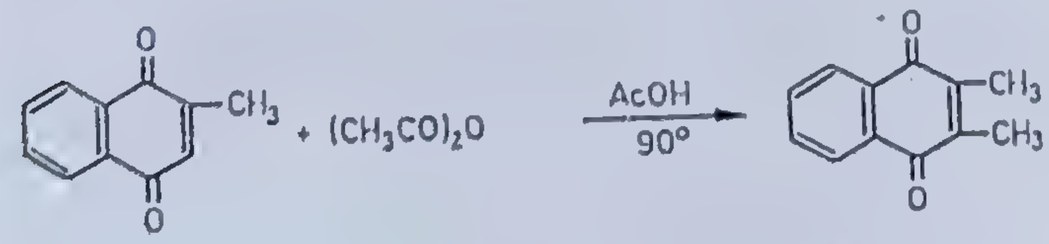
Acetofenona se poate alchila total la atomul de carbon metilic chiar în prezenţa unor baze mai slabe:

$$PhCOCH_3 + CH_3I \xrightarrow{KOH} PhCOCH_2CH_3 \xrightarrow{CH_3I} \rightarrow PhCOCH(CH_3)_2 \xrightarrow{CH_3I} PhCOC(CH_3)_3$$

Enaminele reacţionează cu halogenurile sau sulfaţii de alchil printr-un mecanism întru totul analog a. ionilor enolat:



Chinonele se pot alchila în nucleu prin reacţie cu peroxizi de acil sau cu tetracarboxilaţi de plumb ca agenţi de alchilare. Reacţia are loc printr-un mecanism radicalic (Fieser, 1942):



Alchilarea în prelucrarea ţiţeiului se aplică la fabricarea componenţilor octanici superiori din olefine şi izobutan conform reacţiei:

$$C_nH_{2n} + t\text{-}C_4H_{10} \rightarrow C_{n+4}H_{2(n+4)+2}$$

Hidrocarburile saturate obţinute din izobutan prin a. etenei, propenei, butenelor sau pentenelor au structuri ramificate şi cifră octanică mare. Realizarea practică a reacţiei de a. a izobutanului cu olefine superioare etenei se face cu acizi anorganici (acid sulfuric, acid fluorhidric). Catalizatorul de clorură de aluminiu se foloseşte exclusiv pentru a. cu etenă. Recent s-a semnalat a. şi pe zeoliţi sintetici, cu raport mare SiO_2/Al_2O_3 şi aciditate ridicată. Reacţia de a. se realizează prin adăugarea alchenei la o soluţie formată din acid şi izoparafină menţinută în fază lichidă cu ajutorul presiunii, la o temperatură care variază între −10° şi +30°. Raportul dintre acid şi izoparafină se alege astfel ca, în timpul agitării, parafina să fie dispersată în acid sub forma unei emulsii, în care acidul formează faza continuă. Reacţia este exotermă şi pentru menţinerea nivelului termic necesar se impune o răcire. De regulă, timpul de reacţie se situează în jurul a 90 min după care reacţia este desăvîrşită alte 30 min de agitare. După aceasta, stratul organic este separat, neutralizat prin spălare cu sodă caustică şi, în final, distilat pentru înlăturarea izoparafinei în exces. Se colectează fracţia cuprinsă între 27 şi 183° şi rămîne un reziduu ale cărui calitate şi cantitate depind de condiţiile de reacţie. Acidul separat se reutilizează. Temperatura optimă a reacţiei este 20° pentru sistemul izobutene-izobutan folosind acid de 97 %. Limite mai joase faţă de aceste valori conduc la o calitate mai slabă a alchilatului, pe seama creşterii ponderii polimerizării olefinelor şi depărtarea de curba de distilare a unei benzine. Temperaturi mai mari de 30° favorizează reacţiile de oxidare, micşorînd randamentul de alchilare pe seama unei selectivităţi scăzute. Concentraţia acidului depinde în esenţă de natura olefinei. La a. izobutanului cu alchene C_4, concentraţia optimă este 96–97 %. O concentraţie mai ridicată conduce la oxidări, iar o concentraţie mai mică favorizează reacţia de polimerizare. În cazul sistemului propenă-izobutan este necesară totuşi o concentraţie mai ridicată de acid pentru creşterea randamentului şi diminuarea formării esterului izopropilsulfuric. Efectul diluenţilor inerţi (ca *n*-parafinele) nu influenţează reacţia. Totuşi, dacă se lucrează la un raport echimolecular alchenă: izoparafină, în prezenţa unei cantităţi sporite de *n*-parafină, se constată o scădere a randamentului şi a punctului de fierbere a alchilatului. Natura reactanţilor are o influenţă deosebită asupra vitezei şi randamentului reacţiei. A. izobutanului, izopentanului şi 2-metilpentanului cu un număr de olefine, incluzînd propenă, butene, 1-butenă şi 2-butenă, di- şi triizobutene, copolimer butenă-izobutenă (codimer), 2-metil-2-butenă şi 2-pentenă, decurge rapid, cu excepţia propenei, care necesită o concentraţie mai ridicată de acid. Pentru sistemul izopentan-etenă, reacţia poate avea loc în condiţii normale, dacă se adaugă săruri metalice de cupru divalent sau sulfat mercuros. Pentru sistemul izobutan-etenă, reacţia poate avea loc cu succes dacă se adaugă alchene reactive. Exemplu: a. izobutanului (Me_3CH) cu propenă (R=H) sau izobutenă (R=Me) are un mecanism ionic înlănţuit:

$$Me_3CH \xrightarrow{-H:^-} Me_3C^+ \text{ (iniţiere)}$$

$$Me_3C^+ + RCMe=CH_2 \rightarrow RC^+Me-CH_2-CMe_3$$

$$RC^+Me-CH_2-CMe_3 + Me_3CH \rightarrow Me_3C^+ + RCHMe-CH_2-CMe_3$$

Însumarea celor două reacţii de propagare duce la reacţia de bilanţ a a. izobutanului:

$$Me_3CH + MeCR=CH_2 \rightarrow Me-CHR-CH_2-CMe_3$$

O altă direcţie de utilizare a reacţiei de a. este cea de obţinere a alchil- şi polialchilbenzenilor. Hidrocarburile aromatice se alchilează uşor cu alchene sau halogenuri de alchil, într-o reacţie de tip Friedel-Crafts (substituţie aromatică electrofilă). În timp ce în laborator sînt preferaţi catalizatori omogeni, de exemplu clorură de aluminiu anhidră (în combinaţie cu RCl) sau acid sulfuric (în combinaţie cu alcooli sau al-

chene), în industrie sînt preferați catalizatori eterogeni de tip zeolitic. Utilizînd catalizatori microcristalini, cu un raport silice/alumină = 12/1, rezultă un amestec de dialchilbenzeni diferit de cel calculat din echilibrul termodinamic. Astfel, la **a.** cu metanol sau etenă a toluenului sau etilbenzenului, ponderea izomerului *para* a fost de 46–48 %, față de 24–25% cît corespundea echilibrului termodinamic. Modificînd acest zeolit prin tratamente termice, depuneri controlate de cocs, magneziu, fosfor, bor pentru dezactivarea suprafeței exterioare, s-a obținut o selectivitate de **a.** în poziția *para* de 95–100 %. Pe lîngă selectivitatea ridicată a poziției, s-au obținut și selectivități ridicate ale reacției globale, produșii secundari fiind neînsemnați. Pentru prevenirea izomerizării produsului ce s-a obținut selectiv, s-a recurs la acoperirea suprafeței exterioare cu oxid de magneziu sau cocs, reducerea acidității suprafeței exterioare prin tratamente termice, acoperirea centrilor puternic acizi cu fosfor, sau alte tehnici.

O-Alchilare. Hidroliza, alcooliza sau acidoliza derivaților halogenați sînt *O*-**a.** Prin reacția alcoxizilor alcalini cu halogenuri sau sulfați de alchil se formează eteri. Metoda se pretează cel mai bine pentru sinteza de eteri micști. Procedeul se aplică cu precădere la sinteza industrială a eterilor fenolici (V. *Reacția Williamson*).

Peroxidul de hidrogen se alchilează cu sulfați de alchil în prezență de hidroxizi alcalini, formînd hidroperoxizi sau peroxizi :

$$H_2O_2 + (CH_3O)_2SO_2 + KOH \rightarrow CH_3OOH + CH_3OSO_3K + H_2O$$

$$CH_3OOH + (CH_3O)_2SO_2 + KOH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3OOCH_3 + CH_3OSO_3K + H_2O$$

Mecanismul reacției este de tip *SN*2, prin atacul nucleofil al ionului HOO^- asupra atomului de carbon al agentului de **a.** Substraturile terțiare reacționează foarte ușor. Alcoolul *t*-butilic în acid sulfuric 70% reacționează cu peroxidul de hidrogen la temperatura camerei, formînd un amestec de hidroperoxid și peroxid de *t*-butil, care se poate separa prin distilare fracționată. **A.** grupei carboxil cu diazometan duce la esteri metilici, o reacție folosită pentru dozarea acizilor sau pentru mărirea volatilității lor pentru analiza gaz-cromatografică.

N-Alchilarea. Cele mai cunoscute reacții de **a.** la azot sînt cele de sinteză a aminelor prin **a.** amoniacului sau a aminelor (V. *Amine* și *Reacția Hofmann*) sau de **a.** a ftalimidei pentru sinteza de amine primare (V. *Amine* și *Reacția Gabriel*).

Alchilhidrazinele se prepară prin reacția de **a.** a hidrazinei cu halogenuri sau sulfați de alchil. **A.** se face numai la unul dintre atomii de azot ai hidrazinei, putîndu-se obține mono- sau dialchilhidrazine nesimetric substituite sau săruri de trialchilhidraziniu :

$$H_2N-NH_2 + CH_3I \rightarrow [H_2N-NH_2CH_3]^+I^- + CH_3I \longrightarrow$$

$$[H_2N-NH(CH_3)_2]^+I^- \xrightarrow{+CH_3I} [H_2N-N(CH_3)_3]^+I^-$$

Izocianații alifatici se prepară prin **a.** cianatului alcalin cu sulfat de alchil sau a cianatului de argint cu halogenuri de alchil :

$$AgNCO + CH_3I \rightarrow OCNCH_3 + AgI$$

Oximele sînt reactanți ambidenți, putîndu-se alchila la azot sau la oxigen în funcție de condițiile de reacție. Prin tratarea oximelor cu derivați halogenați reactivi are loc **a.** la azot, rezultînd nitrone :

$$R_2C=N-OH + CH_3I \rightarrow R_2C=N^+(OH)CH_3\ I^- \xrightarrow[-HI]{}$$

$$\rightarrow R_2C=N^+CH_3 \xrightarrow{H_2O} R_2CO + CH_3NHOH$$
$$\quad\quad\quad

Se presupune că rolul derivaților de alchilaluminiu în cazul catalizatorilor Ziegler-Natta ori al amilsodiului în cazul catalizatorului Neniţescu-Huch este de a forma un derivat alchiltitanic, $Cl_{4-n}TiR_n$, capabil de a iniția polimerizarea etenei, propenei ori izobutenei; analog, rolul derivaților de alchilaluminiu drept cocatalizatori în metateza alchenelor și polimerizarea cu deschidere de inel a cicloalchenelor este de a forma un derivat alchilat al catalizatorului de wolfram, molibden sau reniu care inițiază apoi lanțul de reacție.

ALCHIMIE, etapă în istoria chimiei, premergătoare formării chimiei ca știință, bazată pe practici meșteșugărești și concepții filosofico-mistice, moștenite din antichitate. În timp, **a.** coincide cu evul mediu. Principala preocupare a alchimiștilor era găsirea „pietrei filosofale" capabile — în concepția lor — să transforme metalele sau alte substanțe în aur; de asemenea, alchimiștii erau preocupați de prepararea și descoperirea unor elixire pentru prelungirea vieții și vindecarea bolilor. Deși premisele de la care porneau în activitatea lor erau false, alchimiștii au contribuit mult la apariția și dezvoltarea viitoare a științei chimice, prin elaborarea și perfecționarea unor tehnici experimentale de preparare, separare și purificare a substanțelor chimice, prin descoperirea unor substanțe chimice noi și prin volumul de cunoștințe chimice acumulate în această perioadă. **A.** își are originea în cunoștințele de chimie ale vechilor egipteni, care dezvoltaseră prelucrarea metalelor prețioase, fabricarea sticlei, emailurilor, vopselelor, balsamurilor. În Europa medievală, cunoștințele de chimie au pătruns prin intermediul Bizanțului și apoi al arabilor, care au și adăugat prefixul *al* la denumirea egipteană (kimia), rezultînd termenul de *alchimie*. Concepțiile teoretice ale alchimiștilor se bazau pe ideile lui Aristotel, care definea patru „principii" abstracte drept principale elemente ale naturii: căldura, frigul, umiditatea și uscăciunea. Combinînd aceste principii cîte două, Aristotel deducea patru elemente fundamentale: pămîntul (uscat și rece), apa (rece și umed), aerul (umed și cald) și focul (cald și uscat). Alchimiștii considerau că prin combinarea acestor elemente și principii pot obține orice substanță. Cunoștințele alchimiștilor erau păstrate în mare taină și scrierile lor sînt învăluite în mister, formulările criptice intenționînd să interzică accesul neinițiaților în tainele profesiei. Prin descoperirile lor cîțiva alchimiști și-au înscris numele în istoria chimiei. Printre aceștia pot fi citați: Geber (Djabir ibn-Hayyan) (721—815), alchimist arab, care a descoperit acidul azotic și a studiat numeroase săruri; Avicenna (Ali Abu ibn-Sina) (980—1037), alchimist tadjic, care a studiat metalele și metodele lor de obținere; Albertus Magnus (1193—1280); Roger Bacon (1214—1292) și Raymundus Lullus (1235—1315). O mare influență au avut Paracelsus (1493—1541) și Agricola (1494—1555) care au determinat o nouă orientare a preocupărilor alchimiștilor. Astfel, Paracelsus susținea că scopul **a.** nu este prepararea aurului și argintului (cu ajutorul pietrei filosofale), ci prepararea medicamentelor. El a introdus, cu succes, în medicină numeroase preparate anorganice, în locul extractelor din plante sau din produse animale, mult folosite pînă la el. Agricola a cules în opera sa *Despre metale* cunoștințele vremii despre minerit și industria metalurgică, completîndu-le cu rezultatele proprilor sale cercetări. Cartea sa a servit drept îndreptar pentru prelucrarea minereurilor și obținerea metalelor peste două secole. Se mai pot cita numele unor alchimiști ca Palissy (1510—1589), Glauber (1604—1668), Basilus Valentinus (sec. 15 sau 16) (descoperitorul antimoniului). În secolul 17 se acumulaseră bogate cunoștințe practice, care erau din ce în ce mai mult în contradicție cu concepția lui Aristotel și cu vechile dogme. În această perioadă, ideea obținerii aurului este abandonată, iar Robert Boyle în cartea sa *Chimistul sceptic* (1661) critică sever principiile lui Aristotel și concepțiile alchimiștilor, dar nu reușește să ofere o nouă bază teoretică pentru cunoștințele experimentale acumulate. Dezvoltarea teoriei flogisticului (sau flogistonului), în jurul anului 1700, de către Stahl, a însemnat o cotitură importantă în explicarea fenomenelor chimice și o îndepărtare de concepțiile lui Aristotel pe care se bazase pînă atunci (al)chimia. Această teorie, care s-a născut din studiul proceselor de ardere, strîns legate de metalurgie, presupunea existența unei substanțe — flogisticul sau flogistonul — prezentă în toate substanțele capabile să ardă. Obținerea metalelor din minereuri era explicată ca un proces în care se adăuga flogistic (conținut în cantitate mare în cărbune) și astfel se elibera metalul pur. Noua teorie, care permitea explicarea aparentă a multor fenomene chimice, legate mai ales de arderi și oxidări, a determinat studierea gazelor (se presupunea că flogisticul este un gaz) și descoperirea legilor care guvernează comportarea lor, a intensificat studierea metalelor, punînd probleme noi științei. Eșecul tuturor încercărilor de a izola flogisticul și o serie de descoperiri care nu se puteau încadra în această teorie au determinat căderea sa. Descoperirea oxigenului și înțelegerea corectă a proceselor de oxidare și apoi stabilirea legilor combinării chimice au marcat sfîrșitul alchimiei și începuturile chimiei ca știință.

Bibl.: Partington, J. R., *A History of Chemistry*, Mac Millan, London, vol. 1, 1961, vol. 2, 1970; Stillman, J. M., *The Story of Alchemy and Early Chemistry*, Dover, New York, 1960; Dobrotin, R. B. ș.a. (colectiv), *Vseobșciaia istoria himii. Vozniknovenie i razvitie s drevneișih vremen do XVII veka* (*Istoria generală a chimiei. Apariția și dezvoltarea chimiei din vremuri străvechi pînă în secolul XVII*) (în l. rusă), Izd. Nauka, Moskva, 1980.

ALCHINE, hidrocarburi aciclice nesaturate, cu o triplă legătură carbon-carbon. Formula generală a seriei omoloage a acestor compuși este C_nH_{2n-2} în care n este un număr întreg și ia valori începînd cu 2. **A.** sînt izomere cu alcadienele.

Nomenclatură. Numele hidrocarburilor din această clasă se formează înlocuind terminația **an** a alcanului corespunzător cu **ină.** Primul termen se numește etină, deși se folosește aproape exclusiv denumirea mai veche de acetilenă. Începînd cu compusul cu patru atomi de carbon în moleculă, butina, apar izomerii de poziție ai triplei legături, deci poziția acesteia trebuie indicată printr-o cifră, respectînd principiul numerelor minime. Radicalul $CH{\equiv}C-$ se numește etinil, iar radicalul $CH{\equiv}C-CH_2-$, propargil. De multe ori **a.** sînt denumite ca derivați ai acetilenei mono- sau disubstituite. Exemplu:

$HC{\equiv}C-CH_2-CH_3$ 1-butină sau etilacetilenă

$H_3C-C{\equiv}C-CH_3$ 2-butină sau dimetilacetilenă

Structură. Atomii de carbon implicați într-o triplă legătură se găsesc într-o stare de hibridizare *sp* și formează așadar două legături σ, liniare, iar electronii *p* formează două legături π, orientate perpendicular între ele și care se intersectează pe legătura σ dintre atomii de carbon. Această structură scurtează lungimea legăturii triple la 1,19—1,21 Å și conferă o configurație liniară celor 4 atomi implicați $X-C{\equiv}C-X$ (X=H sau C). O consecință a acestei structuri este faptul că tripla legătură devine mai puternică decît dubla legătură. Tripla legătură este mai reactivă față de agenții nucleofili decît dubla legătură, ceea ce îi conferă un anumit caracter electrofil și explică reactivitatea mai redusă sau lipsa de reactivitate față de unii agenți electrofili (ozon, peracizi). O altă consecință a aranjamentului electronic al triplei legături este aciditatea mărită a hidrogenilor atașați la tripla legătură. Dealtfel electronii π ai triplei legături nu se polarizează atît de ușor ca electronii dublei legături. Tripla legătură este o grupă atrăgătoare de electroni. Acest lucru se reflectă printre altele în tăria acidului propiolic ($K_a = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$), de circa 250 ori mai tare ca acidul acrilic.

Metode de preparare. Derivații dihalogenați vicinal suferă o dublă dehidrohalogenare prin tratare cu hidroxizi alcalini sau cu amiduri alcaline. În general, derivații dihalogenați

vicinal se obţin prin adiţia de halogen la alchene, aşa că reacţia globală este o eliminare de hidrogen dintr-o alchenă.

$$CH_3-CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_3-CHBr-CH_2Br \xrightarrow[\text{alcool}]{KOH} \rightarrow CH_3-C\equiv CH + 2HBr$$

La dehidrohalogenarea cu hidroxid de potasiu a derivaţilor dihalogenaţi obţinuţi din alchenele superioare se formează alchine disubstituite datorită tendinţei de izomerizare a triplei legături terminale sub acţiunea hidroxidului de potasiu. Reacţia inversă de izomerizare a triplei legături în poziţie terminală se produce sub acţiunea sodiului metalic, fiind favorizată de formarea sării monosodice (Favorski, 1888). O variantă a metodei de sinteză descrisă este dehidrohalogenarea derivaţilor halogenaţi geminali, care se obţin la rîndul lor prin tratarea compuşilor carbonilici cu trihalogenuri de fosfor :

$$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3 \xrightarrow{PCl_3} \rightarrow CH_3-CH_2-CCl_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-2HCl]{KOH} \rightarrow CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3$$

Omologii superiori ai acetilenei se pot prepara printr-o reacţie de alchilare a acetilurilor metalice cu derivaţii halogenaţi. În această reacţie pot participa acetiluri alcaline sau derivaţi magnezieni ai acetilenelor. În ultimul timp se utilizează foarte mult complexul acetilurii de litiu cu etilendiamină, un produs comercial sub formă de pulbere stabilă şi care reacţionează ca acetilura de litiu pură. În reacţia de alchilare pot participa numai bromuri sau ioduri de alchil primare, deoarece halogenurile secundare şi terţiare, sub acţiunea acetilurii alcaline (un agent puternic nucleofil), dau reacţii de eliminare formînd alchene :

$$C_4H_9Br + NaC\equiv CH \xrightarrow[-NaBr]{} C_4H_9C\equiv CH$$

Proprietăţi fizice. Primii termeni (acetilena, propina şi 1-butina) ai seriei omoloage sînt gaze. În general hidrocarburile acetilenice distilă cu circa 10—20°C mai sus ca alchenele corespunzătoare. Densitatea **a.** este mai mare comparativ cu alchenele şi alcanii. Solubilitatea în apă a **a.** este mult mai mare decît a altor hidrocarburi.

Reacţii. **A.** manifestă o reactivitate marcată şi participă în numeroase tipuri de reacţii. Reacţiile caracteristice sînt cele de adiţie, **a.** putînd adiţiona un număr mare de reactanţi.

Hidrogenarea. Poate fi efectuată în trepte, oprindu-se la stadiul de alchenă sau total pînă la alcan. Hidrogenarea parţială se face cu catalizatori dezactivaţi, cel mai utilizat fiind catalizatorul Lindlar — paladiu depus pe suport şi otrăvit cu săruri de plumb (sulfat de plumb). Reacţia decurge în condiţii blinde de presiune şi temperatură şi permite hidrogenarea selectivă a **a.**, în prezenţă de alchene, ceea ce se foloseşte industrial la purificarea alchenelor utilizate ca monomeri în reacţiile de polimerizare. Prin hidrogenare catalitică se formează *cis*-alchene. Pentru hidrogenarea totală la alcani se folosesc catalizatori de nichel, platină sau paladiu şi condiţii mai energice.

Tripla legătură a **a.** disubstituite se poate hidrogena cu sodiu şi amoniac lichid, cînd se formează stereoselectiv *trans*-alchene, care, în aceste condiţii, nu reacţionează în continuare la alcani.

În ultimul timp se studiază foarte intens reacţiile de hidrometalare (hidroborare, hidroaluminare, hidrozirconare etc.) a triplei legături. Metoda are un caracter stereo- şi regiospecific foarte pronunţat şi care poate fi dirijat. Intermediarii alchenilmetalici, relativ stabili, sînt foarte versatili şi pot fi transformaţi într-un număr mare de produşi : *cis*- sau *trans*-alchene, cetone, alcooli, aldehide, acizi carboxilici, derivaţi halogenaţi etc.

Reacţiile de adiţie la **a.**, atît cele electrofile (adiţii de halogeni, hidracizi etc.), cît şi cele nucleofile (adiţii de alcoxizi) au loc predominant sau exclusiv în *trans*, spre deosebire de reacţiile de hidro- şi carbometalare care decurg de obicei în *cis*.

A. adiţionează halogeni, formînd dihaloalchene sau tetrahaloalcani. Hidracizii se adiţionează în prezenţa clorurii mercurice drept catalizator şi formează regiospecific monohaloalchene sau dihaloalcani geminali datorită efectelor electronice de orientare

$$RC\equiv CH + HBr \rightarrow RCBr=CH_2 \xrightarrow{+HBr} RCBr_2-CH_3$$

Adiţia acidului bromhidric catalizată de peroxizi se face, ca la alchene, anti-Markovnikov, bromul fixîndu-se la carbonul terminal :

$$RC\equiv CH + HBr \xrightarrow[\text{peroxizi}]{} RCH=CHBr$$

Acizii hipohalogenoşi în soluţii acide se adiţionează în mod normal la **a.** În schimb, în soluţii bazice, cu **a.** terminale se produc substituţii cu halogen, rezultînd haloalchine.

Adiţia apei se face în prezenţă de săruri de mercur (reacţia Kucerov). Primul termen (acetilena) formează acetaldehidă prin adiţia apei, pe cînd omologii superiori conduc la cetone datorită regiospecificităţii reacţiei de adiţie electrofilă. Omologii superiori reacţionează mult mai uşor şi nu mai este necesară prezenţa catalizatorilor :

$$RC\equiv CH + H_2O \rightarrow RC(OH)=CH_2 \rightarrow RCOCH_3$$

În mod analog cu adiţia apei se adiţionează acidul acetic, formînd monoacetaţi de alchenil şi acetaţii aldehidelor corespunzătoare. Similar, alcoolii formează acetali prin adiţia unei a doua molecule de alcool la vinil eterul format în prima etapă. Prin adiţia de acid cianhidric în prezenţă de cianură de bariu se formează derivaţi de acrilonitril.

A. terminale participă într-o serie de reacţii specifice, datorită prezenţei atomului de hidrogen cu un pronunţat caracter acid. **A.** terminale pot fi metalate, formînd săruri reactive, care pot participa în reacţii de cuplare, aşa cum s-a menţionat. Prin cuplarea acetilurilor cuproase cu 1-bromoalchine (metoda Chodkiewicz-Cadiot), se formează poliine liniare sau ciclice, acestea din urmă conducînd prin izomerizare la anulene (poliene macrociclice). O altă metodă de preparare a diinelor conjugate este cuplarea oxidativă a acetilurilor cuproase cu oxigen atmosferic în soluţii alcoolice amoniacale (metoda de cuplare Glaser) :

$$2\,RC\equiv C-Cu \xrightarrow[-2CuO]{+O_2} R-C\equiv C-C\equiv C-R$$

Asemenea compuşi au devenit importanţi după descoperirea în plante a numeroase poliine cu 8—18 atomi de carbon şi conţinînd eventual şi alte grupe funcţionale, al căror rol biochimic nu a fost încă deplin elucidat. De asemenea, unele poliine au fost utilizate în sinteza de carotinoide.

A. pot suferi mai multe tipuri de reacţii de izomerizare. În afară de migrarea menţionată a triplei legături spre capătul sau interiorul catenei, **a.** se pot izomeriza la alene cu alcalii concentrate

$$R_2CH-C\equiv CH \rightleftharpoons R_2C=C=CH_2$$

O altă posibilitate este izomerizarea la sisteme dienice conjugate, tot în medii bazice :

$$Me_2N-CH_2-C\equiv C-CH_2-NMe_2 \xrightarrow{Na} \rightarrow Me_2N-CH=CH-CH=CH-NMe_2$$

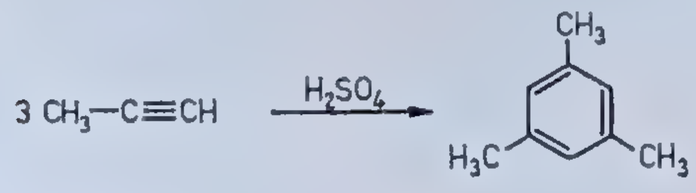
A. terminale polimerizează relativ uşor. Produsul de polimerizare depinde de catalizatorul utilizat. În prezenţă de clorură cuproasă şi clorură de amoniu (catalizator Nieuwland),

Tabelul 1

Proprietăţile fizice ale unor alchine

Compus	Formulă	p.t.	p.f.	d_4^{20}
Acetilenă (Etină)	$HC\equiv CH$	− 81	−75	0,6179/−82°
Propină	$CH_3-C\equiv CH$	−102,7	−23,2	0,6714/−23°
1-Butină	$CH_3-CH_2-C\equiv CH$	−125,7	8	0,6682/8°
2-Butină	$CH_3-C\equiv C-CH_3$	− 32,3	27	0,6910
1-Pentină	$CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	− 98	39,7	0,695
2-Pentină	$CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3$	−101	55,5	0,7127
3-Metil-1-butină	$CH_3-CH(CH_3)-C\equiv CH$		28	0,665
1-Hexină	$CH_3-(CH_2)_3-C\equiv CH$	−124	71	0,7195
2-Hexină	$CH_3-(CH_2)_2-C\equiv C-CH_3$	− 92	84	0,7305
3-Hexină	$CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3$	− 51	82	0,7255
3,3-Dimetil-1-butină	$CH_3-C(CH_3)_2-C\equiv CH$	− 81	38	0,6686
1-Octadecină	$CH_3-(CH_2)_{15}-C\equiv CH$	28	180/15	0,8025

se formează compuşi aciclici. În cataliză acidă, în condiţii relativ blinde, rezultă derivaţi de benzen. Propina, în prezenţă de acid sulfuric concentrat, formează mezitilenă :



Alchinele terminale sînt polimerizate de catalizatori Ziegler-Natta la compuşi macromoleculari liniari cu structură poliolefinică conjugată, cu aspect de pulbere neagră şi cu proprietăţi de semiconductori organici.
V. şi *Acetilenă, Carbometalare, Hidrometalare, Reacţia Kucerov.*

ALCOOLI, compuşi organici care conţin una sau mai multe grupe hidroxil (OH) legate de atomi de carbon hibridizaţi sp^3, dar nu mai mult de o singură grupă ataşată la un atom de carbon. Grupa hidroxil poate fi legată de un radical alchil (**a.** alifatici saturaţi) sau cicloalchil (**a.** aliciclici), de partea saturată a catenei unei alchene sau alchine (**a.** nesaturaţi) sau de catena laterală a unei hidrocarburi aromatice (**a.** aromatici) ori a unui heterociclu (**a.** heterociclici). Compuşii cu grupe hidroxil ataşate de atomi de carbon cu hibridizare sp^2 se numesc *enoli* în sistemele aciclice şi aliciclice sau *fenoli* cînd grupa hidroxil este legată de un atom de carbon dintr-un ciclu aromatic carbociclic ori heterociclic.
Principalul criteriu de clasificare a **a.** este în funcţie de numărul de grupe hidroxil din moleculă : (i) **a.** monohidroxilici, **a.** dihidroxilici (dioli sau glicoli), **a.** polihidroxilici (polioli). Compuşii cu două grupe hidroxil ataşate geminal la acelaşi atom de carbon se numesc hidraţi ai compuşilor carbonilici şi în general sînt puţin stabili. Compuşii cu trei grupe hidroxil la acelaşi atom de carbon se numesc ortoacizi şi nu sînt cunoscuţi ca atare ci numai sub formă de esteri.

Nomenclatură. Numele **a.** se formează prin patru variante. După regulile IUPAC denumirea se face prin ataşarea sufixului *ol* (sau precedat de un multiplu) la numele hidrocarburii saturate cu cea mai lungă catenă care conţine grupa hidroxil. A doua variantă, denumirile comune sau radicalice, utilizează cuvîntul **alcool** urmat de numele radicalului hidrocarbonat la care se adaugă sufixul *ic.*

Ca substituenţi, **a.** se denumesc folosind prefixul hidroxi- eventual precedat de prefixele multiplicative pentru denumirea polialilor şi de cifrele indicînd poziţiile la care sînt fixate grupa sau grupele hidroxil. La compuşii polifuncţionali se folosesc litere din alfabetul grec pentru a specifica poziţiile relative ale grupelor funcţionale.
A. monohidroxilici se consideră derivaţi ai alcoolului metilic numit şi carbinol ; **a.** superiori se denumesc menţionînd radicalul sau radicalii substituiţi la restul de alcool metilic. Acest sistem de nomenclatură este destul de util pentru denumirea **a.** secundari şi terţiari : alcoolul *s*-butilic MeCHOHEt poate fi denumit şi etilmetilcarbinol. Aceste patru variante sînt ilustrate cu denumirile pentru alcoolul cel mai cunoscut.

CH_3CH_2OH	etanol
	alcool etilic
	hidroxietan
	metilcarbinol

Pentru unii **a.** se mai folosesc şi alte denumiri, de cele mai multe ori legate de sursa din care au fost izolaţi, ex. alcoolul cetilic extras din uleiul de spermaceţi al cetaceelor, din grecescul *kelos* = balenă.

A. *monohidroxilici.* **A.** monohidroxilici se clasifică după natura atomului de carbon de care este legată grupa hidroxil în :

— *a. primari*	RCH_2OH
— *a. secundari*	R_2CHOH
— *a. terţiari*	R_3COH

Această clasificare reflectă comportarea chimică şi sintezele diferite ale fiecărui tip de alcool.

Metode de preparare. Una dintre cele mai uzuale metode de sinteză a **a.** este hidroliza derivaţilor monohalogenaţi. La halogenii cu reactivitate normală, reacţia se face prin încălzire cu soluţii de hidroxizi alcalini. Derivaţii halogenaţi cu reactivitate mărită, ex. clorurile de benzil sau de alil, hidrolizează la alcoolul respectiv, prin simpla încălzire la fierbere cu apă în exces, iar trifenilclorometanul hidrolizează chiar prin tratare cu apă la rece :

$$RHal + HOH \xrightarrow{OH^-} ROH + HHal$$

O altă reacţie de hidroliză aplicată la prepararea **a.** este hidroliza esterilor organici şi mai ales anorganici. Pe această reacţie se bazează de fapt aşa-numita reacţie de adiţie a apei la alchene, în prezenţă de acid sulfuric. În prima etapă are

loc adiția acidului sulfuric la dubla legătură cu formare de sulfați acizi care hidrolizează apoi la alcool. Reacția are loc mai ușor la homologii etenei și cu cît gradul de substituție la dubla legătură este mai mare, necesitînd concentrații de acid sulfuric mai reduse și temperaturi mai scăzute. Reacția decurge regiospecific (regula Markovnikov) :

$$RCH{=}CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow HO{-}SO_2{-}O{-}CHR{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2SO_4]{+H_2O} \rightarrow HOCHR{-}CH_3$$

Datorită efectelor electronice de orientare exercitate de substituenți, prin această metodă se obțin de obicei **a.** secundari sau terțiari. Hidroliza esterilor organici se aplică mai ales pentru prepararea de **a.** din esterii naturali.

Hidroborarea alchenelor terminale, urmată de oxidarea cu peroxid de hidrogen în mediu bazic, conduce în general la **a.** primari (Brown, 1957) :

$$RCH{=}CH_2 + (BH_3)_2 \rightarrow (RCH_2CH_2)_3B \xrightarrow[\text{diglim}]{H_2O_2,OH^-} RCH_2CH_2OH$$

Reacția are un caracter regio- și stereospecific foarte pronunțat și duce la izomeri diferiți de cei obținuți prin adiția apei la aceleași alchene.

Hidrogenarea compușilor carbonilici conduce la **a.** primari sau secundari, după cum se pleacă de la aldehide sau cetone. Reacția se efectuează cu sodiu metalic sau cu amalgam de sodiu în soluție apoasă sau alcoolică. Rezultate similare se obțin și prin hidrogenarea catalitică cu platină, paladiu sau nichel. Un procedeu specific de reducere a grupei carbonil la alcoolul corespunzător care să nu afecteze și alte grupe sensibile la agenții reducători este reacția Meerwein-Ponndorf-Verley, care constă în tratarea compusului carbonilic cu izopropoxid de aluminiu și alcool izopropilic (se poate folosi și altă pereche de alcoxid-alcool) :

$$\rangle C{=}O + Me_2CHOH \xrightarrow{(Me_2CHO)_3Al} \rangle CHOH + Me_2CO$$

Procesul este reversibil, transformarea inversă utilizîndu-se pentru oxidarea **a.** la compuși carbonilici (metoda Oppenauer). Acizii se hidrogenează mult mai greu, necesitînd presiuni de 100—200 at, temperaturi de 200—250°C și un catalizator specific de cupru-crom oxid. Prin reducerea în asemenea condiții a acidului palmitic se fabrică alcoolul cetilic :

$$CH_3{-}(CH_2)_{14}{-}COOH + 2H_2 \rightarrow CH_3{-}(CH_2)_{14}{-}CH_2OH$$

Esterii acizilor carboxilici se reduc mai ușor ca acizii, prin fierbere cu sodiu și alcool (metoda Bouveault-Blanc, 1904). Procedeul se aplică industrial la obținerea de **a.** grași (ex. 1-dodecanol). În laborator se poate utiliza metoda de reducere cu hidrură de litiu și aluminiu în eter anhidru, la temperatura camerei (Schlessinger, 1947), sau cu borohidrură de sodiu în **a.** :

$$2RCOOEt + LiAlH_4 \rightarrow RCH_2OLi + 1/3(RCH_2O)_3Al +$$

$$+ 2/3(EtO)_3Al \xrightarrow{H_2O} RCH_2OH + EtOH$$

Hidrura de litiu și aluminiu are avantajul de a ataca numai dubla legătură carbonilică din cetone, aldehide, esteri, pe cînd dubla legătură carbon-carbon nu este afectată.

Aminele primare alifatice formează **a.**, prin tratare cu acid azotos, deși de multe ori se produc diverse reacții secundare :

$$RNH_2 + HONO \rightarrow ROH + N_2 + H_2O$$

Compușii organomagnezieni se adiționează la grupa carbonilică și formează, după hidroliză, **a.** ; aldehidele se transformă în **a.** secundari, cu excepția formaldehidei care formează **a.** primari, iar cetonele formează **a.** terțiari :

$$PhCHO + EtMgBr \rightarrow PhCH(OMgBr)Et \xrightarrow[-MgBrOH]{+HOH} \rightarrow Ph{-}CHOH{-}Et$$

$$Ph_2CO + PhMgBr \rightarrow Ph_2COMgBr \xrightarrow[-MgBrOH]{+HOH} Ph_3COH$$

Esterii adiționează două molecule de compuși organomagnezieni și formează **a.** terțiari cu două grupe alchil identice :

$$EtCOOMe + 2MeMgI \xrightarrow[-MeOMgI]{} EtC(OMgI)Me_2 \xrightarrow{H_2O} EtCMe_2OH$$

Compușii organomagnezieni reacționează și cu epoxizii la 70—80°C și formează **a.** primari prin adiție cu deschiderea ciclului epoxidic. Metoda este foarte bună pentru sinteza de etanoli substituiți :

$$PhMgBr + CH_2{-}CH_2 \rightarrow \quad (O)$$

$$\rightarrow PhCH_2CH_2OMgBr \xrightarrow{HCl} PhCH_2CH_2OH + MgClBr$$

Adiția alchinelor la compușii carbonilici printr-una din metodele cunoscute, Favorski, Nef sau Reppe, conduce la **a.** acetilenici :

$$2\,CH_2O + HC{\equiv}CH \xrightarrow{CuCl} HOCH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$$

Alchenele se carbonilează cu hidrura de tetracarbonilfier în prezență de apă, formînd alcoolul cu un atom de carbon în plus :

$$CH_2{=}CH_2 + H_2Fe(CO)_4 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH + Fe(HCO_3)_2$$

Trietilaluminiul se adiționează la alchene formînd trialchilalanul respectiv care, oxidat cu oxigen molecular, trece în alcoxidul de aluminiu care prin hidroliză conduce la alcoolul primar (metoda Ziegler) :

$$RCH{=}CH_2 + AlEt_3 \rightarrow RCH(Et)CH_2AlEt_2 \xrightarrow{O_2}$$

$$RCH(Et)CH_2OAl(OEt)_2 \xrightarrow{H_2O} RCH(Et)CH_2OH + 2EtOH + Al(OH)_3$$

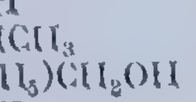
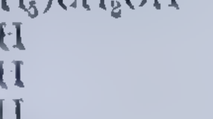
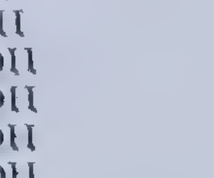
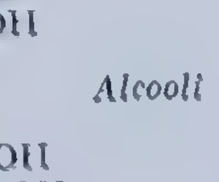
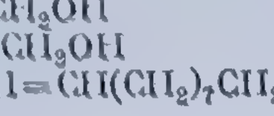
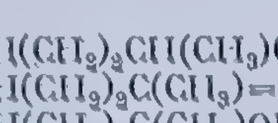
Compușii organolitici sau organomagnezieni reacționează similar cu oxigenul molecular la —70°C, formînd peroxizi care se transformă în alcoxizi la temperatura camerei și care prin tratare cu apă formează **a.** :

$$RLi + O_2 \xrightarrow[-70°]{} ROOLi \xrightarrow{+RLi} 2ROLi \xrightarrow[-LiOH]{H_2O} 2\,ROH$$

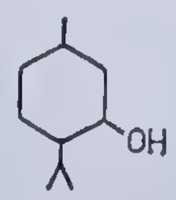
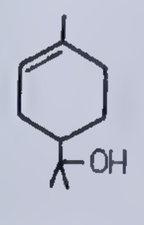
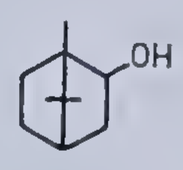
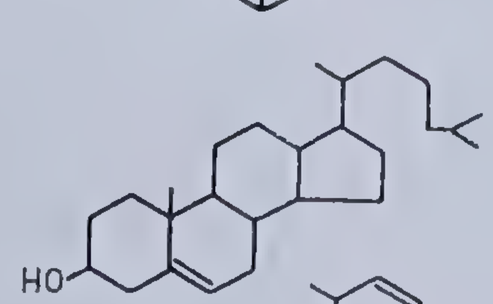
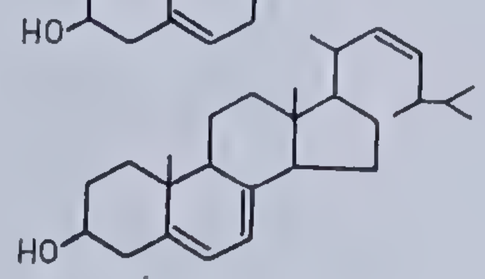
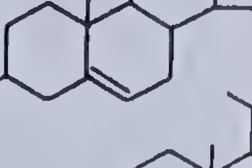
Proprietăți fizice. **A.** sînt substanțe incolore, lichide sau solide. **A.** cu catenă normală C_1—C_4 sînt lichide mobile ; viscozitatea **a.** crește însă rapid cu masa molară și compușii C_5—C_{11} au aspect și consistență uleioasă, iar de la C_{12} sînt solizi. Punctele de fierbere ale **a.** sînt anormal de ridicate față de hidrocarburile cu masă moleculară asemănătoare. Această anomalie este explicată prin formarea de asocieri moleculare în stare lichidă datorită legăturilor de hidrogen intermoleculare. În seria **a.** primari, începînd cu etanolul, punctul de fierbere crește cu o regularitate surprinzătoare de 20°C la fiecare grupă metilen. Punctele de fierbere scad în ordinea alcool primar > secundar > terțiar. (V. *Legături de hidrogen*). Punctele de topire sînt însă normale și nu mani-

Tabelul 1

Proprietățile fizice ale unor alcooli monohidroxilici

Alcool	Formulă	p.t.	p.f.	d_4^{25}
	Alcooli saturați			
Metilic	CH_3OH	−97,8	64,65	0,7915
Etilic	CH_3CH_2OH	−114,0	78,4	0,7893
n-Propilic	$CH_3CH_2CH_2OH$	−127	97,4	0,8036
Izopropilic	$CH_3-CHOH-CH_3$	−121	81,4	0,7851
n-Butilic	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	− 90,2	117,7	0,8096
Izobutilic	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	−108	108,1	0,802
s-Butilic	$CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$	−114,7	99,5	0,8069
t-Butilic	$(CH_3)_3COH$	25,55	82,5	0,7867
n-Amilic	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	−78,2	137,8	0,8144
Izoamilic	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2OH$	−177,2	131,6	0,811/25
t-Amilic	$CH_3CH_2COH(CH_3)_2$	−12,0	102	0,809
s-Amilic	$CH_3CH_2CH_2CHOHCH_3$		119,5	0,8303
Dietilcarbinol	$(CH_3CH_2)_2CHOH$	−75	115,35	0,8157
Amilic optic activ	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$	−70	128	0,8193
n-Hexilic	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	−51,6	157,2	0,8186
2-Hexilic	$CH_3(CH_2)_3CHOHCH_3$		140	0,8179
n-Heptilic	$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	−34,6	176	0,8219
2-Heptilic	$CH_3(CH_2)_4CHOHCH_3$		160	0,8167
n-Octilic	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	−16,3	195	0,8246
2-Octilic	$CH_3(CH_2)_5CHOHCH_3$	−38,6	178,5	0,8193
2-Etilhexilic	$CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OH$		183	0,8328
n-Nonilic	$CH_3(CH_2)_7CH_2OH$	−5	213	0,8274
n-Decilic	$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$	6	231	0,8292
n-Undecilic	$CH_3(CH_2)_9CH_2OH$	11	131/15	0,8334
Lauric	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$	24	259	0,83/24
Miristic	$CH_3(CH_2)_{12}CH_2OH$	39,5	170/15	0,82/38
Cetilic	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$	51,0	189/15	0,81/50
Stearic	$CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$	59,8	210/15	0,81/59
	Alcooli nesaturați			
Alilic	$CH_2=CH-CH_2OH$	−129	97,0	0,8540
Crotilic	$CH_3CH=CHCH_2OH$	−30	118	0,854
Oleic	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_2OH$	0	210/15	0,8489
Citronelol	$(CH_3)_2C=CH(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2CH_2OH$		221,5	0,8565/17
Geraniol	$(CH_3)_2C=CH(CH_2)_2C(CH_3)=CHCH_2OH$	−15	230	0,8894
Linalol	$(CH_3)_2C=CH(CH_2)_2C(CH_3)OH-CH=CH_2$		199	0,8622
Propargilic	$HC\equiv C-CH_2OH$	−17	115	0,9715
	Alcooli alicielici			
Ciclopentilic			140,8	0,9468
Ciclohexilic		25,1	161,1	0,9624/30
cis-3-Metilciclohexilic			173	0,9173
trans-3-Metilciclohexilic			168	0,9145
cis-4-Metilciclohexilic			173	0,9129
trans-4-Metilciclohexilic			173	0,9118

Tabelul 1 (continuare)

Alcool	Formulă	p.t.	p.f.	d_4^{20}
Mentol		43	216	0,890/15
α-Terpineol		35	221	0,934
Borneol		208,5	212	1,011
Colesterol		148,5	360	1,067
Ergosterol		163		
	Alcooli aromatici			
Benzilic	$PhCH_2OH$	−15,3	205,4	1,0454
Fenetilic	$PhCH_2CH_2OH$	−25,8	219,8	1,0235/25
α-Metilbenzilic	$PhCHOHCH_3$	20,1	202	1,0129
Benzhidrol	Ph_2CHOH	69	298,5	
Trifenilcarbinol	Ph_3COH	162	380	1,188
Hidrocinamic	$PhCH_2CH_2CH_2OH$	−18	237,4	1,0079
Cinamic	$PhCH=CHCH_2OH$	33	257,5	1,044
Coniferilic		74		
Salicilic		87		1,1613/25
Anisilic		25	259	1,1129

festă anomalia punctelor de fierbere. Densitatea a. este subunitară, dar mai mare ca a hidrocarburilor corespunzătoare.

A. C_1—C_3 și *t*-butanolul sînt miscibili cu apa; la termenii superiori solubilitatea scade apoi rapid. De la 1-hexanol a. devin practic insolubili în apă. Compușii ramificați au solubilitate mai mare decît izomerii liniari. Totodată solubilitatea crește de la alcoolul primar la terțiar. Totuși a. monohidroxilici sînt solubili în solvenți organici uzuali. Primii trei termeni au miros caracteristic și gust arzător; termenii mijlocii C_4 – C_6 au miros dulceag, cei superiori lichizi au miros respingător, iar cei solizi sînt inodori. A. din seria alicielică au în general miros de mentă.

Reacții. A. nu dau reacție acidă sau bazică. Ei au o aciditate foarte redusă, ex. metanol $pK_a = 10^{-16}$, etanol, $pK_a = 10^{-17}$. Totuși alcoolii reacționează cu metalele alcaline și formează alcoxizi:

$$CH_3CH_2OH + Na \rightarrow CH_3CH_2ONa + 1/2H_2$$

Alcoxizii sînt substanțe cristaline foarte higroscopice. Soluțiile de alcoxizi în alcool absolut sînt puternic bazice. Alcoxizii

sînt compuşi ionici care conţin ionul alcoxil, o bază mai tare ca ionul hidroxil. Alcoxizi se formează şi prin reacţia alcoolilor cu compuşi organomagnezieni (metoda Zerevitinov de dozare a hidrogenului activ):

$$CH_3MgI + ROH \longrightarrow ROMgI + CH_4$$

Alcoxizii de aluminiu se formează mai greu şi doar prin reacţie cu amalgam de aluminiu; legătura O—Al este covalentă şi compuşii sînt distilabili. Cu apa se descompun ireversibil în alcool şi hidroxid de aluminiu. Aciditatea hidrogenului alcoolic şi reactivitatea în reacţia de formare a alcoxizilor scade de la alcool primar la alcool terţiar.

A. reacţionează cu acizii organici sau derivaţii lor funcţionali (anhidride, cloruri acide, cetene) ori cu acizi anorganici sau clorurile acestora şi formează esteri (v. *Reacţia de esterificare*). Se cunoaşte şi reacţia de transesterificare, de ex.

p-$(MeO_2C)_2C_6H_4 + 2ROH \rightarrow p$-$(RO_2C)_2C_6H_4 + 2MeOH$, aplicată la obţinerea fibrelor poliesterice.

O reacţie specifică pentru **a.** este cu izocianatul de fenil sau de α-naftil din care rezultă uretani, substanţe cristalizate, cu puncte de topire caracteristice, utilizate pentru caracterizarea şi identificarea alcoolilor:

$$Ph-N=C=O + ROH \rightarrow Ph-NH-COOR$$

A. se transformă în derivaţi halogenaţi prin încălzire cu hidracizi, de obicei în prezenţă de clorură de calciu sau de clorură de zinc în cazul acidului clorhidric mai puţin reactiv. În locul hidracizilor se pot folosi halogenurile de fosfor sau halogenul în prezenţă de fosfor roşu, sau pentru derivaţi cloruraţi, clorura de sulfuril ori de tionil (eventual în prezenţă de amine terţiare (ex. piridină) ca acceptor de acid clorhidric). Substituţia se face mai uşor în ordinea alcool primar < secundar < terţiar. Astfel, alcoolul *t*-butilic se transformă în clorură de *t*-butil prin simpla agitare cîteva minute cu acid clorhidric concentrat la temperatura camerei. Viteza de reacţie depinde şi de natura halogenului şi variază în ordinea $I > Br > Cl$

A. se deshidratează fie intermolecular, cu formare de eteri (V. *Eteri*), fie intramolecular, cu formare de alchene (V. *Alchene*). **A.** reacţionează cu acetilena în mediu bazic şi formează eteri, pe cînd în mediu acid reacţionează şi o a doua molecula de alcool, şi formează acetali:

$$ROH + HC\equiv CH \xrightarrow{EtONa} H_2C=CH-OR$$

$$ROH + HC\equiv CH \xrightarrow[+ROH]{H^+} H_3C-CH(OR)_2$$

Acetalii şi cetalii se formează şi prin adiţia alcoolilor la aldehide, respectiv, cetone.

Comportarea la oxidare a **a.** este diferită, în funcţie de tipul alcoolului. **A.** primari formează aldehide care se pot oxida în continuare la acizi carboxilici. Dacă se utilizează ca agent oxidant complexul trioxid de crom/piridină, procesul de oxidare al **a.** primari se opreşte la etapa de aldehidă. **A.** secundari conduc la cetone, iar **a.** terţiari sînt relativ stabili la acţiunea agenţilor oxidanţi în medii neutre sau bazice. În mediu acid, **a.** terţiari sînt uşor deshidrataţi la alchene, care suferă apoi oxidarea cu ruperea catenei şi formare de acizi sau cetone inferioare. **A.** primari şi secundari suferă reacţii de dehidrogenare în cataliză heterogenă, în fază de vapori la 280—300°C pe cupru metalic fin divizat drept catalizator. Se formează astfel aldehide din **a.** primari şi cetone de la **a.** secundari.

Reprezentanţi. Dintre **a.** monohidroxilici, compuşii C_1—C_5 prezintă cele mai multe aplicaţii, şi vor fi discutaţi separat (v. *Metanol, Etanol, Propanol, Alcooli butilici, Alcooli amilici*). Dintre ceilalţi **a.** monohidroxilici se vor trece în revistă cîţiva consideraţi mai importanţi.

1-Hexanol (alcool *n*-hexilic, amilcarbinol, 1-hidroxihexan) $CH_3(CH_2)_4CH_2OH$, se prepară industrial prin condensarea crotonică a butiraldehidei cu acetaldehidă urmată de hidrogenare, sau prin reducerea capronatului de etil prin metoda Bouveault-Blanc. Se utilizează mai ales ca intermediar în sinteza organică pentru medicamente, parfumuri, ca plastifiant în industria pielăriei şi ca solvent pentru coloranţi.

4-Metil-2-pentanol (Izobutilmetilcarbinol, alcool metilamilic) $(CH_3)_2CH-CH_2-CHOH-CH_3$. Optic activ $[\alpha]_D^{21,4}$ 20,4°. Preparat prima dată în 1887 din dimetilzinc şi aldehidă valerianică şi doar în 1933 fabricat industrial prin hidrogenarea oxidului de mezitil. Solvent pentru lacuri şi vopsele, utilizat şi în procesele de flotaţie a minereurilor. Prezintă toxicitate foarte redusă.

2-Etil-1-butanol (alcool 2-etil-*n*-butilic, alcool pseudohexilic), $(C_2H_5)_2CH-CH_2OH$. Utilizat ca solvent pentru lacuri sau în procesele implicînd eliminarea apei prin distilare azeotropă. Materie primă pentru prepararea de esteri utilizaţi în parfumerie sau ca plastifianţi, mai ales cu acizi dicarboxilici. Esterul naftalinsulfonic se foloseşte ca emulgator.

2-Heptanol (*n*-amil-metilcarbinol), $CH_3-(CH_2)_4-CHOH-CH_3$. Solvent foarte bun pentru răşini, ceruri, uleiuri şi grăsimi, coloranţi.

1-Octanol (alcool *n*-octilic, *n*-heptilcarbinol), $CH_3-(CH_2)_6-CH_2OH$. Se obţine ca produs secundar la fabricarea acidului lauric prin dehidrogenarea acizilor graşi din uleiul de cocos. Este o materie primă importantă pentru fabricarea de acid caprilic, octaldehidă, acetat de octil, ftalat de octil. Ca poliacrilat de octil se foloseşte pentru mărirea viscozităţii uleiurilor minerale.

2-Octanol (alcool caprilic, *n*-hexilmetilcarbinol), $CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH_3$. Se obţine alături de acid sebacic prin saponificarea uleiului de castor; se foloseşte ca parfum, în sinteza organică, ca agent antispumant sau sub formă de ftalaţi, ca plastifiant.

2-Etil-1-hexanol (alcool 2-etil-*n*-hexilic), $CH_3-(CH_2)_3-CH(C_2H_5)-CH_2OH$. Cu apa formează un azeotrop cu p.f. 99,1°C care conţine doar 20% alcool în greutate. Utilizat ca solvent pentru nitroceluloză, pentru lacuri şi acoperiri cu uscare lentă; agent antispumant pentru materiale fotografice, latex de cauciuc etc. Utilizat ca agent de dispersie pentru pigmenţi şi materiale ceramice. Sărurile alcaline ale sulfatului acid sînt foarte buni agenţi de udare. Ftalatul şi fosfatul se utilizează ca plastifianţi.

1-Decanol (alcool-*n*-decilic, *n*-nonilcarbinol), $CH_3-(CH_2)_8-CH_2OH$. Singurul compus din grupul alcoolilor cu zece atomi de carbon care are aplicaţii industriale. Se prepară prin reducerea catalitică a uleiului de cocos la presiuni înalte. Se mai poate obţine prin încălzirea prelungită la fierbere a aldehidei caprilice cu acid acetic glacial în prezenţă de pulbere de zinc. Se utilizează ca agent activ de suprafaţă sub formă de sulfat acid. Se mai foloseşte ca agent antispumant şi în industria parfumurilor pentru aroma de violete.

5-Etil-2-nonanol (3-etil-*n*-heptilcarbinol, numit uzual şi undecanol), $CH_3-(CH_2)_2-CH(C_2H_5)-(CH_2)_3-CHOH-CH_3$. Se utilizează la fabricarea de emulgatori şi detergenţi.

1-Dodecanol (alcool *n*-dodecilic, alcool lauric), $CH_3-(CH_2)_{10}-CH_2OH$. S-a fabricat multă vreme prin reducerea cu sodiu şi alcool absolut a lauratului de etil separat din uleiul de cocos. În prezent se foloseşte metoda de hidrogenare a uleiului de cocos. Se utilizează ca detergent sub formă de sulfat. Prezintă calităţi foarte bune chiar în ape dure şi saline şi rezistă în apele slab acide. În general se foloseşte în amestec cu alţi esteri superiori.

1-Tetradecanol (Alcool-*n*-tetradecilic, alcool miristilic), $CH_3-(CH_2)_{12}-CH_2OH$. Se fabrică prin hidrogenarea acidului miristic extras tot din uleiul de cocos. Se foloseşte la fabricarea *n*-tetradecilmercaptanului, un regulator de polimerizare utilizat la cauciuc sintetic.

7-Etil-2-metil-4-undecanol (3-etil-*n*-heptil-izobutil-carbinol, incorect denumit tetradecanol), $CH_3-(CH_2)_3-CH(C_2H_5)-(CH_2)_2-CHOH-CH_2-CH(CH_3)_2$. Se sintetizează din alcooli inferiori. Rezistent la oxidare, nu devine rînced prin ședere. Se folosește mai ales la fabricarea de agenți de udare, ca agent antispumant la temperaturi ridicate, ca intermediar la fabricarea de plastifianți, parfumuri, coloranți, detergenți, insecticide, agenți de flotație.

1-Hexadecanol (alcool cetilic, alcool hexadecilic, alcool palmitic) $CH_3-(CH_2)_{14}-CH_2OH$. Izolat de Chevreuil din spermacet în 1849. Se fabrică prin hidrogenarea catalitică a grăsimilor conținînd acid palmitic. Se utilizează foarte mult în preparatele cosmetice și medicamentoase, pentru arome, săpunuri, șamponuri, loțiuni.

3,9-Dietil-6-tridecanol, (3-etil-*n*-amil)—(3-etil-*n*-heptil)-carbinol, denumit uzual în mod incorect heptadecanol, $CH_3-(CH_2)_3-CH(C_2H_5)-(CH_2)_2-CHOH-(CH_2)_2-CH(C_2H_5)_2$. Rezistent la oxidare. Utilizat ca agent antispumant pentru temperaturi înalte și în instalațiile fermentative pentru fabricarea penicilinei. Ca sulfat acid este un bun agent de udare.

A. *di- și polihidroxilici*

Metode de preparare. Unele din metodele de preparare ale di- și poliolilor se aseamănă cu metodele utilizate în sinteza **a.** monohidroxilici, cu diferența că se aplică la derivați polifuncționali, cum ar fi hidroliza compușilor polihalogenați sau a esterilor poliolilor.

Halohidrinele obținute prin adiția de halogeni în soluție apoasă la alchene hidrolizează ușor, formînd 1,2-glicoli. Etilenglicolul se poate obține și prin transformarea etilenclorhidrinei în etilenoxid prin tratare cu hidroxid de sodiu, urmată de hidroliza rapidă a epoxidului în cataliză acidă:

$$CH_2=CH_2+HOCl \xrightarrow{H_2O} HOCH_2-CH_2OH$$

$$HOCH_2CH_2Cl \xrightarrow{NaOH} CH_2-CH_2 \xrightarrow{H_3O^+} HOCH_2-CH_2OH$$

(epoxidul: CH_2-CH_2 cu O)

Prin oxidarea alchenelor cu reactiv Bayer (permanganat de potasiu în soluție alcalină) sau cu tetroxid de osmiu se formează *cis*-1,2-glicoli.

Glicoli diterțiari se obțin prin cuplarea oxidativă a cetonelor la tratarea cu metale (zinc, sodiu, amalgam de magneziu, amalgam de aluminiu). Acetona formează în acest mod pinacol:

$$2\,Me_2C=O + 2[H] \rightarrow HO-CMe_2-CMe_2-OH$$

Aldehidele alifatice nu participă în această reacție, dar cele aromatice sau aldehidele α,β-nesaturate formează glicoli di-secundari la tratarea cu aliaj de zinc—cupru:

$$2\,PhCHO + 2[H] \rightarrow HO-CHPh-CHPh-OH$$

Hidrobenzoina se mai poate obține și prin reducerea benzoinei. Diverși polioli se obțin prin reducerea monozaharidelor. Pentru sintezele glicerolului, *v. Glicerol*.

Proprietăți fizice. **A.** polihidroxilici inferiori au un aspect siropos, iar cei superiori sînt în general solizi. Prin introducerea de noi grupe hidroxil în moleculă, temperaturile de fierbere prezintă salturi foarte mari. Etilenglicolul are p.f. 192,5°C, cu aprox. 120°C mai ridicat ca alcoolul etilic (p.f. 78°C). Totodată, solubilitatea în apă crește proporțional cu numărul de grupe hidroxil. Diolii și triolii inferiori sînt miscibili cu apa și insolubili în eteri și solvenți hidrocarbonați.

Tabelul 2

Constantele fizice ale unor alcooli polihidroxilici

Alcool	Formulă	p.t.	p.f.	d_4^{20}
Etilenglicol	$HOCH_2-CH_2OH$	−17,4	197,2	1,1155
Propilenglicol (1,2-propandiol)	$CH_3-CHOH-CH_2OH$		188,2	1,04
Trimetilenglicol (1,3-propandiol)	$HOCH_2-CH_2-CH_2OH$	−30	213	1,0538
α-Butilenglicol (1,2-butandiol)	$CH_3-CH_2-CHOH-CH_2OH$		194	1,0189
β-Butilenglicol (1,3-butandiol)	$CH_3-CHOH-CH_2-CH_2OH$		204	1,005
Tetrametilenglicol (1,4-butandiol)	$HOCH_2-(CH_2)_2-CH_2OH$	19	230	1,017
sim-Dimetil-etilenglicol (2,3-butandiol)	$CH_3-CHOH-CHOH-CH_3$	27	184	1,048
Hexametilenglicol	$HOCH_2-(CH_2)_4-CH_2OH$	42	250	
Glicerol (1,2,3-propantriol)	$HOCH_2-CHOH-CH_2OH$	17,9	290	1,2562
Trimetilolpropan (2-etil-2-hidroximetil-1,3-propandiol)	$CH_3CH_2C(CH_2OH)_3$	59		
Pentaeritritol (2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propandiol)	$C(CH_2OH)_4$	260		

Mirosul caracteristic al a. dispare la dioli, iar odată cu creşterea numărului de grupe hidroxil se accentuează gustul dulce.

Reacţii. Ca la oricare compuşi polifuncţionali, grupele funcţionale pot reacţiona separat sau concomitent. Importante sînt în special reacţiile tipice pentru di- şi polioli.

În general, prin oxidarea glicolilor sau poliolilor cu oxidanţi uzuali, se formează amestecuri complexe de produşi. În reacţia cu tetraacetatul de plumb (metoda Criegee) are loc scindarea 1,2-glicolilor la compuşi carbonilici. *cis*-Glicolii reacţionează mult mai rapid ca *trans*-glicolii, ceea ce permite identificarea compuşilor. A doua metodă specifică pentru 1,2-glicoli este reacţia cu acid periodic (metoda Malaprade), în care, de asemenea, izomerul *cis* se oxidează mai rapid ca izomerul *trans*. Oxidarea poliolilor cu apă de brom conduce la un amestec de aldo- şi cetozaharuri. Oxidarea cu acid azotic diluat poate duce la formarea acizilor dicarboxilici corespunzători, pe cînd utilizarea unor agenţi oxidanţi mai energici (permanganat de potasiu, acid cromic etc.) transformă poliolii în dioxid de carbon.

Prin tratarea poliolilor cu acid clorhidric se substituie uşor doar o singură grupă hidroxil primar, formînd monoclorohidrine:

$$CH_2OH-CHOH-CH_2OH + HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2Cl-CHOH-CH_2OH + H_2O$$

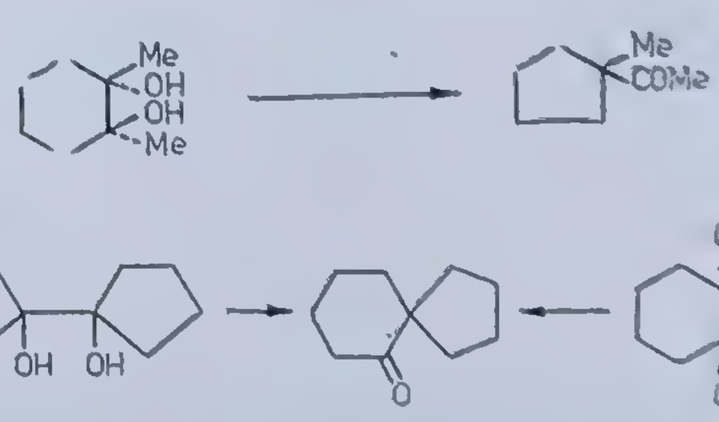
Reacţia de eliminare a apei din dioli conduce la produşi diferiţi, în funcţie de natura lor. Etilenglicolul se deshidratează şi formează acetaldehidă, prin tautomerizarea alcoolului vinilic intermediar. 1,2-Glicolii disecundari aromatici formează aldehide prin transpoziţie la deshidratarea cu acizi diluaţi:

$$PhCHOH-CHOHPh \rightarrow Ph_2CH-CHO + H_2O$$

1,2-Glicolii diterţiari formează butadiene substituite prin deshidratarea catalitică heterogenă pe oxid de aluminiu. Prin tratare însă cu acizi anorganici se obţine *t*-butil metil cetonă (pinacolonă) printr-o migrare intramoleculară a unor grupe alchil, numită transpoziţie pinacolică:

$$HO-CMe_2-CMe_2-OH \rightarrow Me-CO-CMe_3 + H_2O$$

În seria ciclitolilor, transpoziţia pinacolică are loc cu îngustare sau lărgire de ciclu:



Tetritoli

H_2COH	H_2COH
|	|
HCOH	HOCH
|	|
HCOH	HCOH
|	|
H_2COH	H_2COH
Eritritol	Treitol
p.t. 120°	p.t. 88,5–90°

Pentitoli

H_2COH	H_2COH	H_2COH
|	|	|
HCOH	HCOH	HCOH
|	|	|
HCOH	HOCH	HOCH
|	|	|
HCOH	HCOH	HOCH
|	|	|
H_2COH	H_2COH	H_2COH
Ribitol	Xilitol	Arabitol
p.t. 102°	p.t. 93–94,5°	p.t. 102°

Hexitoli

H_2COH	H_2COH	H_2COH	H_2COH	H_2COH	H_2COH
|	|	|	|	|	|
HCOH	HCOH	HOCH	HCOH	HOCH	HCOH
|	|	|	|	|	|
HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HCOH
|	|	|	|	|	|
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH	HCOH	HCOH
|	|	|	|	|	|
HCOH	HCOH	HCOH	HOCH	HCOH	HCOH
|	|	|	|	|	|
H_2COH	H_2COH	H_2COH	H_2COH	H_2COH	H_2COH
Dulcitol	Sorbitol	Manitol	Iditol	Talitol	Alitol
p.t.188,5°	p.t.97°	p.t.166°	p.t.73,5°	p.t.86°	p.t.155°

Tetritolii şi pentitolii se deshidratează intramolecular, formînd doar monoanhidroderivaţi. Hexitolii pot forma monoanhidroderivaţi numiţi hexitani sau dianhidroderivaţi numiţi hexite. *cis*-1,2-Glicolii formează cu acidul boric complecşi care au o reacţie puternic acidă. Această reacţie este utilizată ca metodă de identificare şi stabilire de structură :

Una dintre cele mai importante aplicaţii ale unor dioli şi trioli este formarea de poliesteri prin policondensare cu acizi dicarboxilici (V. *Poliesteri*).

Reprezentanţi. Poliolii cu 4—6 grupe hidroxil în moleculă provin din monozaharide prin reducerea grupei carbonil. De aceea denumirile lor derivă din acelea ale zaharurilor corespunzătoare. Aceşti a. se clasifică după numărul de grupări hidroxil în tetritoli, pentitoli, hexitoli. Toţi termenii din această clasă sînt cunoscuţi. Poliolii superiori cu mai mult de şase grupe hidroxil sînt puţin cunoscuţi. În general poliolii sînt compuşi cristalini, solubili în apă, cu gust dulce. Mulţi dintre ei, cu atomi de carbon asimetrici, prezintă activitate optică.

Eritritol, formă *mezo*, optic inactivă. Se găseşte în licheni, alge şi drojdie. Se obţine prin reducerea eritrozei sau prin hidratarea butadiendioxidului.

Treitol, alcool optic activ, $[\alpha]_D$ 1,3°. Se obţine prin reducerea treozelor.

Ribitol (adonitol), formă *mezo* optic inactivă. Se găseşte în stare naturală în riboflavină (vitamina B_2). Se obţine prin reducerea ribozei.

Xilitol, există sub două forme, optic active, una metastabilă cu p.t. 61—61,5°C şi alta stabilă cu p.t. 93—94,5°C şi o formă *mezo*, optic inactivă. Nu se găseşte în stare naturală, dar se prepară din xiloză prin reducere.

Arabitol, optic activ, $[\alpha]_D$ 5,4°. Nu se găseşte în stare naturală. Se obţine prin reducerea arabinozei sau lixozei.

Dulcitol, formă *mezo*, optic inactivă. Se găseşte în stare naturală în exudatele a numeroase plante. Se sintetizează prin reducerea galactozei sau prin reducerea hidrolizatului de lactoză concomitent cu sorbitolul.

Sorbitol, optic activ, $[\alpha]_D$ 1,98°. Foarte răspîndit în natură în algele roşii, în sorb, în fructe (dar foarte puţin în struguri). Se prepară prin reducerea glucozei, fructozei, manozei sau gulozei şi este folosit la fabricarea vitaminei C.

Manitol, optic activ $[\alpha]_D$ 0,241. Se găseşte mult răspîndit în natură în exudatele unor copaci (platan 80—90% sau măslin). Se mai găseşte în ciuperci, licheni, fructe etc. Se obţine prin hidrogenarea melasei.

Iditol, optic activ $[\alpha]_D$ 3,5°. Se găseşte alături de sorbitol în sorb. Se obţine prin reducerea sorbozei sau a idozei.

Talitol, optic activ, $[\alpha]_D$ 3,05°. Se găseşte în natură dar se prepară prin reducerea talozei.

Alitol, formă *mezo* optic inactivă. Nu se găseşte în stare naturală. Se obţine prin reducerea alozei sau prin oxidarea *sim*-divinilglicolului cu clorat de argint şi acid osmic.

V. şi *Metanol, Etanol, Propanol, Izopropanol, Alcooli butilici, Alcooli amilici, Etilenglicol, Glicerol, Benzilic, alcool ~, Pentaeritritol, Inoziloli, Esterificare, Esteri, Eteri, Poliesteri, Legături de hidrogen.*

ALCOOLI AMILICI (alcooli pentilici, pentanoli), $C_5H_{11}OH$ masa mol. 88,15. Există 8 izomeri.

Tabelul 1

Alcoolii amilici izomeri

Formulă	Denumirea	
	IUPAC	Alte denumiri
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	1-Pentanol	Alcool *n*-amilic ; *n*-butilcarbinol
$CH_3CH_2CH_2CHOHCH_3$	2-Pentanol	Alcool *s*-amilic optic activ ; metil-*n*-propilcarbinol
$CH_3CH_2CHOHCH_2CH_3$	3-Pentanol	Dietilcarbinol
$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$	2-Metil-1-butanol	*s*-Butilcarbinol ; alcool amilic optic activ
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	3-Metil-1-butanol	Alcool izoamilic ; izobutilcarbinol
$CH_3CH_2COH(CH_3)_2$	2-Metil-2-butanol	Alcool *t*-amilic ; dimetiletilcarbinol
$(CH_3)_2CHCHOHCH_3$	3-Metil-2-butanol	Alcool *s*-izoamilic ; metil-izopropilcarbinol
$(CH_3)_3CCH_2OH$	2,2-Dimetil-1-propanol	Alcool neopentilic ; *t*-butilcarbinol

Cu excepţia 2,2-dimetil-1-propanolului, care este solid, a. a. sînt lichide incolore, mobile, cu miros slab ; sînt solubili în alcooli, eteri, esteri, cetone şi hidrocarburi aromatice, puţin solubili în apă. Solubilitatea în apă a alcoolului *n*-amilic este 2,6 %.

Tabelul 2

Constantele fizice ale alcoolilor amilici

Alcool	p.t.	p.f.	d_4^{20}
1-Pentanol	—78,2	137,8	0,8144
2-Pentanol		119	0,8303
3-Pentanol	<— 75	114,8	0,8218
2-Metil-1-butanol	<— 70	127,5	0,8193
3-Metil-1-butanol	—117,2	130,6	0,812
2-Metil-2-butanol	— 11,9	101,8	0,809
3-Metil-2-butanol		112,9	0,819
2,2-Dimetil-1-propanol	53	113	

Un amestec de a. a. se prepară prin clorurarea la 200°C la întunerec a fracţiei C_5 de la distilarea petrolului care conţine un amestec de părţi aproximativ egale de pentan şi izopentan, urmată de hidroliza derivaţilor cloruraţi. Amestecul rezultat

au o compoziție aproximativă de 60% alcooli primari, 36% alcooli secundari și 5% alcool *t*-amilic. Din acest amestec complex se izolează 24% alcool *n*-amilic, singurul care se poate purifica prin distilare, având punctul de fierbere cel mai ridicat.

Uleiul de fuzel este un produs secundar de la fermentația alcoolică și se obține prin redistilarea fracției de alcool etilic reprezentînd cca 0,2—1,1% din această fracție. Cantități cevа mai mari de ulei de fuzel se obțin la fermentația cartofilor. Uleiul de fuzel conține în special 3-metil-1-butanol (alcool izoamilic) și alcoolul amilic optic activ, (—)-2-metil-1-butanol, și proporții diferite de alți alcooli inferiori și superiori, cît și compuși nehidroxilici, care de altfel îi conferă și mirosul caracteristic. În uleiul de fuzel se găsesc doar alcooli primari. Cei doi a.a. provin din dezaminarea și decarboxilarea simultană a leucinei și, respectiv, izoleucinei.

A. a. secundari și terțiari se obțin prin adiția de apă la pentene, respectiv, izopentene, în prezență de acid sulfuric.

A. a. se folosesc ca solvenți, în special pentru rășinile de uree-formaldehidă, diverse lacuri naturale, esteri celulozici; ftalatul de amil se folosește ca plastifiant; acetatul de amil și izoamil ca solvenți pentru lacuri; benzoatul și salicilatul de amil în parfumerie; nitritul de izoamil este un medicament cu acțiune vasodilatatoare; xantatul de amil se utilizează ca agent de flotație. Alcoolii izoamilici mai sînt folosiți ca antispumanți și ca intermediari în sinteza unor materiale utilizate în tehnica fotografică.

V. și *Alcooli*.

ALCOOLI BUTILICI, C_4H_9OH, masa mol. 74,12. Există patru **a.b.** izomeri (tabel 1). **A.b.** sînt lichide cu mirosuri caracteristice (tabel 2). **A.b.** secundari conțin un atom de carbon asimetric și prezintă activitate optică. Solubilitatea în apă a **a.b.** este prezentată în tabelul 2. **A.b.** sînt solubili în majoritatea solvenților organici. De asemenea formează un număr mare de amestecuri azeotrope.

Alcoolul *n*-butilic se prepară la scară industrială prin metoda fermentativă. După procedeul lui Weizmann (1919), de fermentare a amidonului cu *Clostridium acetobutylicum*, rezultă un amestec de *n*-butanol—acetonă—etanol 60: 30: 10. Pe cale chimică, alcoolul *n*-butilic se prepară prin condensarea aldolică a acetaldehidei la 10—25°C în fază lichidă cu cantități mici de hidroxid de sodiu; aldolul se distilă în prezență de acid acetic și se obține crotonaldehida cu randamente cantitative, care apoi se reduce la *n*-butanol în fază de vapori la 180°C pe un catalizator de nichel-crom suportat. Mai există un număr mare de alte procedee de preparare a *n*-butanolului, de mai mică importanță, printre care conversia alcoolului etilic la 325°C și 130 at cu un catalizator de oxid de magneziu-oxid de cupru.

Alcoolul izobutilic se fabrică din monoxid de carbon și hidrogen, cu un catalizator de zinc-crom, conținînd o cantitate mică de alcalii, la 300—700 at. Din amestecul de alcooli se izolează alcoolul izobutilic prin distilare fracționată. Se mai poate prepara alcool izobutilic prin hidroliza în mediu alcalin la 120—150°C a clorurii de izobutil. Adiția de apă la 1-butenă și la izobutenă în prezență de acid sulfuric conduce la *s*-butanol și, respectiv, *t*-butanol.

A.b. participă în reacțiile caracteristice ale alcoolilor monohidroxilici saturați. Prin deshidratare catalitică în fază de vapori la 175—400°C pe catalizatori de alumină se formează butenele corespunzătoare. Ușurința de deshidratare crește de la cei doi alcooli primari (*n*-butanol și izobutanol) la cel secundar și foarte marcat la cel terțiar. În afară de alcoolul *t*-butilic, ceilalți compuși se dehidrogenează la compusul carbonilic în prezență de catalizator de cupru și argint: *n*-butanolul formează butiraldehidă; alcoolul izobutilic conduce la izobutiraldehidă, iar alcoolul *s*-butilic dă etil metil cetonă. Reacția se poate face și prin oxidare cu aer la 250—400°C cu catalizator de oxizi de cupru sau zinc. Oxidarea alcoolilor primari (*n*-butilic, izobutilic) cu agenți oxidanți puternici (permanganat de potasiu, dicromat de sodiu etc.) duce la acid butiric, respectiv izobutiric.

A.b. se esterifică în modul obișnuit în prezență de acizi minerali drept catalizatori. Alcoolul *t*-butilic manifestă o tendință foarte mare de deshidratare în aceste condiții. În reacția **a. b.** cu hidracizi se formează derivații

Tabelul 1

Alcooli butilici izomeri

Formula	Denumire		
	IUPAC	Uzuală	Carbinolică
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$	*n*-Butanol	Alcool *n*-butilic	*n*-Propilcarbinol
$(CH_3)_2CH—CH_2OH$	2-Metil-1-propanol	Alcool izobutilic	Izopropilcarbinol
$CH_3—CH_2—CH(OH)—CH_3$	2-Butanol	Alcool *s*-butilic	Metiletilcarbinol
$(CH_3)_3COH$	2-Metil-2-propanol	Alcool *t*-butilic	Trimetilcarbinol

Tabelul 2

Proprietățile fizice ale alcoolilor butilici

Proprietatea	Alcool			
	n-butilic	izobutilic	*s*-butilic	*t*-butilic
P.f., °C	—90,2	—108	—114,7	25,55
P.t., °C	117,7	108,1	99,5	82,5
d_4^{15}	0,8133	0,8057	0,8109	0,7762/30°
n_D^{15}	1,3971	1,39768	1,39946	1,3811/25°
Solubilitatea în apă, %	7,08	7,5	18	miscibil
Solubilitatea apei în alcool la 30°C	20,62	17,3	36,5	miscibil

Alcoolul izobutilic a fost primul din serie descoperit de Wurtz în 1852 în uleiul de fuzel. În 1863, de Luynes a preparat alcoolul *s*-butilic prin hidroliza iodurii de *s*-butil obținută din eritritol prin reducere cu acid iodhidric. În 1864, Butlerov obține alcoolul *t*-butilic prin reacția clorurii de acetil cu dimetilzinc, iar în 1871 Lieben și Rossi prepară alcoolul *n*-butilic prin reducerea butiraldehidei.

halogenați. **A.b.** participă ușor în reacția de alchilare Friedel-Crafts a hidrocarburilor aromatice.
Principala utilizare a *n*-butanolului este formarea de acetat de *n*-butil, cel mai bun solvent pentru nitroceluloză și nitrolacuri. De asemenea, se utilizează ca solvent pentru rășinile uree-formaldehidă, se mai folosește la prepararea ftalatului de dibutil, utilizat ca plastifiant, la sinteza 2-metil-1-hexanolului, tot pentru preparare de plastifianți, și a butiraldehidei. Alți esteri ai alcoolului *n*-butilic se folosesc ca plastifianți, aditivi, substanțe odorante. Alcoolul 2-butilic racemic se utilizează la fabricarea etil metil cetonei prin dehidrogenare catalitică, iar cel optic activ drept unul din cei mai simpli compuși organici chirali.
Alcoolul *t*-butilic se utilizează pentru fabricarea acidului pivalic (trimetilacetic) prin carbonilare cu monoxid de carbon în prezența acidului sulfuric. *t*-Butoxidul de sodiu anhidru, dizolvat în dimetilsulfoxid, este un catalizator bazic puternic, folosit în numeroase condensări organice (în locul amidurii de sodiu în amoniac lichid, mai incomodă de utilizat).
V. și *Alcooli*.

ALCOOLIZĂ v. SOLVOLIZĂ.

ALCOOL POLIVINILIC, $(CH_2—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—)_n$, produs macromolecular solid de culoare albă, solubil în apă. În mod obișnuit, a.p. mai conține și grupări acetat $—CH_2—\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}—$ așa încît poate fi considerat un copolimer. Sorturile de a.p. diferă între ele prin gradul de polimerizare, conținutul grupelor acetat și structura liniară sau ramificată a catenei polimere. În funcție de aceste caracteristici variază și proprietățile a.p. Diversitatea tipurilor și mărcilor de a.p. nu permite a se da decît indicații generale asupra principalelor caracteristici fizice ale acestui produs:

Aspect	pulverulent sau granular
Densitate, g/cm³	1,21—1,31
Indice de refracție	1,49—1,53
Alungirea firului plastifiant, %	pînă la 600 %
Rezistența la tracțiune a produsului neplastifiat	1500 kg/cm² — 2 000 kg/cm²

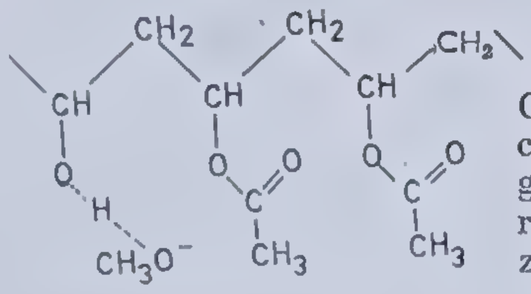
Solubilitatea depinde de numărul grupărilor acetat reziduale:

Conținutul de grupări acetat		Temperatura de dizolvare, °C
2%		90—95°C
5%	—	se gonflează în apă rece și se dizolvă la 65—70°C
15%	—	se dizolvă la 35°
35%	—	se dizolvă la cald, dar precipită la rece
50%	—	complet insolubil în apă atît la rece cît și la cald.

În afară de apă, a.p. mai este solubil în glicoli, glicerină, fenol, uree, dimetilsulfoxid. Din soluțiile apoase, a.p. poate fi separat prin evaporare sau precipitare cu solvenți (alcooli, cetone sau soluții de electroliți). Datorită interacțiunilor între grupările —OH, aranjarea porțiunilor de catenă comportă o anumită regularitate structurală care se manifestă prin apariția unei fracții cristaline pusă în evidență prin spectrele de raze X. Ponderea fracției cristaline depinde de conținutul grupărilor acetat și structura liniară sau ramificată a catenelor și crește atunci cînd a.p. este supus la întindere. A.p. se înmoaie dar nu se topește. Pînă la 120°C nu se observă nici o schimbare. Peste această temperatură începe formarea legăturilor eterice inter- sau intramoleculare, ceea ce conduce la insolubilizarea produsului. La temperaturi mai mari se închide la culoare. Peste 200°C începe descompunerea. Pentru a.p. sînt caracteristice toate reacțiile polialcoolilor, grupele hidroxilice putînd fi eterificate, esterificate, acetalizate, pot reacționa cu sodiu metalic, etilen- sau propenoxid, izocianați sau participă la reacția de cianoetilare cu acrilonitril etc. A.p. se obține prin alcooliza poliacetatului de vinil în cataliză acidă sau bazică:

$$—CH_2—\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}}—+CH_3OH\xrightarrow{CH_3O^-}—CH_2—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—+CH_3COOCH_3$$

Mecanismul acestei reacții este identic cu cel al reacției de transesterificare pentru esterii organici. Există totuși o particularitate legată de natura macromoleculară a substratului și care se manifestă în cataliză bazică. Este vorba de un efect de autoaccelerare care se datorește absorbției catalizatorului pe grupele hidroxil deja existente.



Grupa acetat reacționează cu catalizatorul absorbit pe o grupă OH adiacentă mult mai rapid decît catalizatorul dizolvat în sistem.

Alcooliza decurge după un mecanism de tip „fermoar" de-a lungul catenei. Din acest motiv, grupările acetat remanente sînt grupate sub formă de „blocuri" atunci cînd reacția a fost condusă în hidroliză bazică și au o distribuție statistică pentru polialcoolul sintetizat în prezența acizilor. Datorită condițiilor de reacție mult mai blînde și a cantității de catalizator substanțial mai reduse, producerea **a.p.** la scară industrială se face numai în cataliză bazică. Caracteristic reacției de alcooliză bazică a poliacetatului de vinil este creșterea extrem de mare a viscozității mediului care atinge consistența unui gel elastic și rezistent. Apariția gelului este legată de asocierea lanțurilor macromoleculare prin legături de hidrogen care se formează între grupările OH apărute în urma reacției de hidroliză. Formarea gelului are implicații profunde asupra tehnologiei de fabricare, deoarece pentru sfărîmarea acestuia sînt necesare reactoare echipate cu dispozitive de amestecare de mare putere sau conducerea reacției de alcooliză în malaxoare. Sînt cunoscute, de asemenea, procedee continue, în care pentru sfărîmarea și mărunțirea gelului sînt folosite extrudere. Conform unui alt procedeu, reacția de alcooliză este condusă pe o bandă rulantă. Pelicula de gel formată la capătul benzii este mărunțită într-un tocător. **A.p.** se utilizează ca emulgator și coloid de protecție, pentru fabricarea fibrelor sintetice de tip bumbac, ca adeziv, în industria hîrtiei etc. Pentru fiecare dintre aceste utilizări sînt necesare sorturi diferite. Așa de exemplu pentru a fi folosit drept coloid de protecție este necesar un grad de hidroliză cuprins între 82—92% în timp ce utilizarea ca fibră este condiționată de o structură perfect liniară a catenei polimere și de absența totală a grupelor acetat.

Bibl.: Stepchenko, V. N. și Levin, A. N., *Plasticeschie Massi*, 1961 (8), 44—48; Tubbs, R. K., J. Polym Sci. A, 1, 4, 623, 1966; Finch, C. A., *Properties and Applications of Polyvinyl alcohol*, Londra, 1968; Wheeler, O. L., Ernst, S. L. și Corizov, R. N., Polym. J. Sci. 9, 157, 1952; Dicksteint, J. și Bauchard, *Polyvinylalcohol Manufacture of Plastics Reinhold Co.*, Londra, 1964.

ALCOXI, RO-, radical monovalent obținut prin îndepărtarea atomului de hidrogen hidroxilic din molecula unui alcool. Ex. MeO— (metoxi), EtO— (etoxi), $PhCH_2O$— (benziloxi) etc.
V. și *Alcooli*.

ALCOXIDERIVAŢI (anorganici), compuşi care conţin grupări OR legate la un metal sau nemetal. Derivaţii metalelor rezultă formal prin înlocuirea hidrogenului din alcooli cu metale. Alcoolii manifestă proprietăţi acide foarte slabe, dar suficiente pentru a reacţiona cu metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase, eliberînd hidrogen şi formînd **a.** Se pot prepara şi **a.** ai altor metale, prin reacţii indirecte între alcoolaţii alcalini şi halogenurile anhidre ale metalelor (M = metal alcalin):

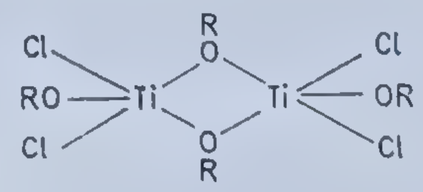
$$ROH + M \rightarrow MOR + {}^1/_2H_2$$

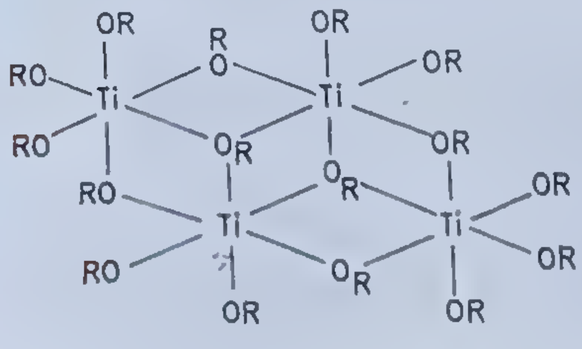
$$n\,MOR + M'X_n \rightarrow M'(OR)_n + n\,MX$$

Se mai utilizează reacţia dintre o halogenură şi un alcool, ambii în stare anhidră, în prezenţa unui acceptor de acid (trietilamină, piridină), de ex. în prepararea alcoolaţilor de titan:

$$TiCl_4 + 4\,C_2H_5OH + 4\,N(C_2H_5)_3 \rightarrow Ti(OC_2H_5)_4 + 4(C_2H_5)_3NH^+Cl^-$$

Se pot distinge alcoxiderivaţi (alcoolaţi) ionici (derivaţii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase) şi covalenţi (de ex. alcoolaţii de aluminiu). **A.** nemetalelor, ca $B(OR)_3$, $Si(OR)_4$, $P(OR)_3$, pot fi consideraţi esteri ai acidului boric, silicic, fosforos (v. *Bor, Siliciu, Fosfor*). Se prepară prin reacţiile dintre halogenurile respective şi alcooli. Grupările OR din **a.** metalici pot funcţiona ca liganzi monodentaţi (grupări OR terminale) sau pot forma punţi. **A.** care conţin grupări OR terminale sînt monomeri, de ex. $Si(OR)_4$, $U(OR)_6$. Formarea punţilor M—OR—M are drept rezultat polimerizarea **a.** de ex. $(RO)Cl_2Ti\ (\mu\text{—}OR)_2\ Ti(OR)Cl_2$, $Ti(OR)_4$.

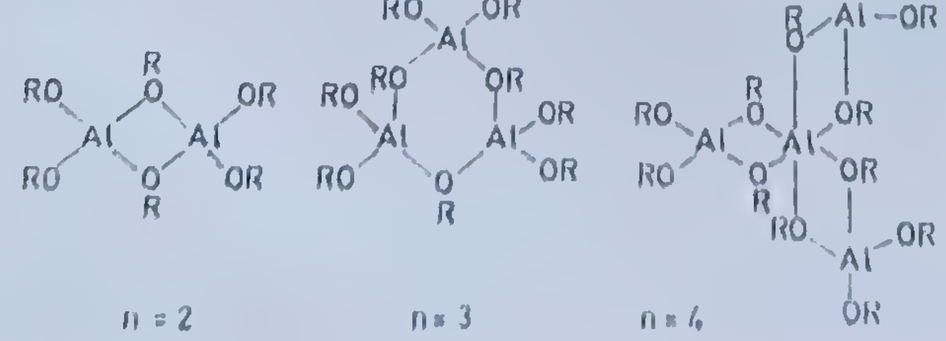




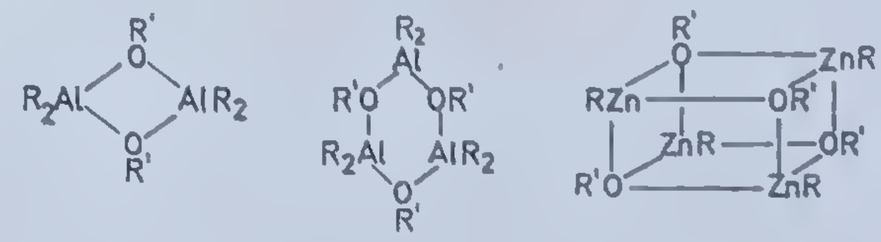
A. metalelor sînt compuşi volatili, solubili în solvenţi organici, sensibili faţă de umiditate (uşor hidrolizabili). **A.** de aluminiu se prepară prin reacţia dintre $AlCl_3$ şi un **a.** alcalin sau aluminiu metalic (amalgamat) şi alcool:

$$Al + 3\,ROH \rightarrow [Al(OR)_3]_n + 3/2\ H_2$$

Manifestă o pronunţată tendinţă de polimerizare; alcoxiderivaţii de aluminiu, $[Al(RO)_3]_n$, sînt dimeri (R = *terţ*-butil, $n = 2$), trimeri sau tetrameri (R = *iso*-Pr, $n = 3$ şi 4), în funcţie de natura grupării organice, atît în soluţie cît şi în stare solidă.



Derivatul izopropilic $[Al(OC_3H_7\text{-}iso)_3]_n$ este mult folosit în chimia organică drept reducător pentru aldehide şi cetone. Elementele grupei a IV-a (Si, Ge, Sn, Pb) formează alcoxizi prin reacţia tetrahalogenurilor lor cu un alcool în prezenţa unei amine. Tetraetoxisilanul, $Si(OC_2H_5)_4$, este cel mai important, fiind utilizat ca agent de fixare în formele pentru turnarea de precizie. Este un compus monomer, lichid, volatil, uşor hidrolizabil. Titanul formează tetraalcoxiderivaţi $[Ti(OR)_4]_n$ (R = C_2H_5, $n = 4$) şi derivaţi parţial substituiţi, de exemplu $TiCl_2(OR)_2$. Derivaţii $Ti(OR)_4$ sînt trimeri sau tetrameri, cînd R = alchil primar ($n = 3$, 4), dar monomeri ($n = 1$) cînd R = alchil secundar sau terţiar. Se folosesc (sub denumirea improprie de titanaţi de alchil), în vopsele termorezistente. Se cunosc şi numeroşi alcoxiderivaţi organometalici. Compuşii aluminiului de tipul $(R_2Al\text{—}OR')_n$ sînt dimeri sau trimeri ciclici, derivaţii de zinc $(RZn\text{—}OR')_n$ sînt de obicei tetrameri cu structură de tip cuban, iar compuşii silicoorganici $R_nSi(OR')_{4-n}$, sînt monomeri.



Practic se pot obţine **a.** aproape cu orice metal, astfel că această clasă de compuşi, relativ intens cercetată în ultimii 20 ani, conţine numeroşi reprezentanţi, caracterizaţi printr-o mare varietate de compoziţii şi structuri. Sin. *alcoxizi, alcoolaţi.*

Bibl.: Bradley, D. C., Mehrotra, R. C., *Metal Alcoxides*, Academic Press, 1978; Bradley, D. C., *Advan. Inorg. Chem. Radiochem*, 15, 259, 1972, *Coord. Chem. Rev.*, 2, 229, 1967, *Progr. Inorg. Chem.*, 2, 203 (1960).

ALCOXIZI v. **ALCOXIDERIVAŢI.**

ALDEHIDE, compuşi organici avînd o grupare carbonil legată de un atom de hidrogen şi un radical organic, cu formula generală RCH=O. **A.** sînt o treaptă de oxidare intermediară între alcoolii primari şi acizii carboxilici. **A.** au proprietăţi foarte asemănătoare cu cetonele, determinate de prezenţa grupei carbonil, însă sînt mult mai reactive şi de aceea constituie o clasă independentă.

Nomenclatură. Numele aldehidă provine din *alcohol dehidrogenatus.* Numele **a.** se formează conform regulilor IUPAC, adăugînd sufixul *al* la numele hidrocarburii. O altă variantă este utilizarea cuvîntului aldehidă urmat de numele feminizat al acidului corespunzător. A treia variantă este utilizarea rădăcinii numelui acidului corespunzător urmat de cuvîntul aldehidă ca sufix. În fine, aldehidele se pot numi ca hidrocarburi cu un carbon mai puţin, substituite cu gruparea CHO numită formil ca prefix sau carboxaldehidă ca sufix.

CH_3CH_2CHO	propanal
	aldehidă propionică
	propionaldehidă
	formiletan
	etancarboxaldehidă

Răspîndire. **A.** inferioare nu se găsesc în stare naturală în afară de acetaldehidă care există în mere şi ca produs secundar în fermentaţia alcoolică. În uleiurile esenţiale se găsesc cîteva **a.** alifatice superioare, cum este citralul. Mai frecvent se întîlnesc **a.** aromatice: benzaldehida în uleiul de migdale amare, cinamaldehida în scorţişoară, vanilina în vanilie.

Metode de preparare. Principala metodă de sinteză a **a.** este, conform numelui clasei, prin reacţia de dehidrogenare a alcoo-

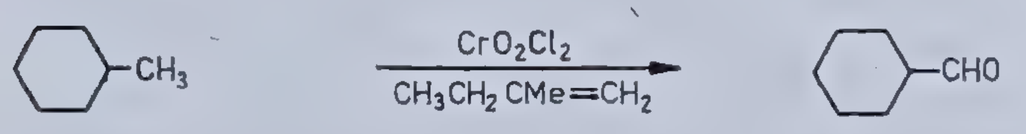
lilor primari utilizînd catalizatori de cupru sau argint metalic la temperaturi în jur de 300° :

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[280-300°C]{Cu(Ag)} CH_3CHO + H_2$$

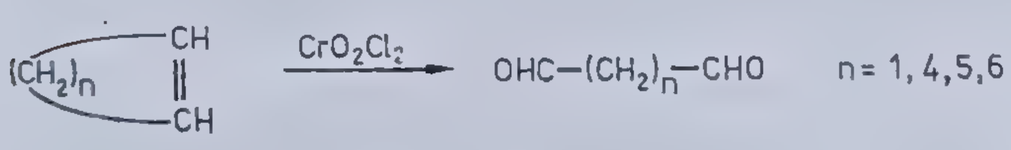
Asemenea reacţii de dehidrogenare sînt procese de echilibru şi de aceea se utilizează acceptori de hidrogen pentru a deplasa echilibrul spre formarea de aldehidă. Ca acceptori de hidrogen se pot folosi aer, chinone, albastru de metilen.
Alcoolii primari se oxidează selectiv pînă la treapta de **a.** folosind ca agenţi de oxidare complexul de trioxid de crom/piridină sau dioxidul de mangan.
1,2-Glicolii disecundari oxidaţi cu tetraacetat de plumb (metoda Criegee) sau cu acid periodic (metoda Malaprade) se scindează cu formare de **a.** Prin oxidarea alchenelor cu ozon se obţin şi **a.**, în funcţie de structura substratului. Aceste metode au însă aplicaţii preparative limitate.
A. aromatice se obţin prin oxidarea metilbenzenilor cu clorură de cromil (reacţia Étard, 1877) :

$$ArCH_3 \xrightarrow[CCl_4]{CrO_2Cl_2,\ 10-50°C} ArCH(OCrCl_2OH)_2 \xrightarrow{H_2O} ArCHO$$

În prezenţa alchenelor care joacă rol de catalizator, metilcicloalcanii se transformă cu clorură de cromil în **a.** respective :



iar cicloalchenele formează în condiţii similare dialdehide :



Oxidarea cu acid cromic a grupelor metil ataşate de un ciclu benzenic, catalizată de acetat de cobalt sau de mangan în prezenţă de acid acetic şi anhidridă acetică, conduce la diacetatul aldehidei, care se hidrolizează apoi la aldehidă :

$$p\text{-}O_2N-C_6H_4-CH_3 + [O] + Ac_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow p\text{-}O_2N-C_6H_4-CH(OAc)_2 \xrightarrow[-AcOH]{H_2O}$$

$$\rightarrow p\text{-}O_2N-C_6H_4-CHO$$

Hidroliza compuşilor dihalogenaţi geminali la **a.** se face în mediu de hidroxid de sodiu diluat, în absenţa oxigenului, formîndu-se intermediar un hidrat instabil care se deshidratează. Prin această metodă se fabrică benzaldehidă din clorură de benziliden :

$$PhCHCl_2 + H_2O \xrightarrow[-HCl]{} [PhCH(OH)_2] \xrightarrow[-H_2O]{} PhCHO$$

Reacţia compuşilor organomagnezieni cu ortoformiat de etil conduce la acetalul aldehidei care hidrolizează uşor cu acizi diluaţi :

$$RMgHal + HC(OEt)_3 \xrightarrow[-EtOMgHal]{} RCH(OEt)_2 \xrightarrow[-2EtOH]{+2H_2O} RCHO$$

Metoda distilării uscate a sărurilor de calciu ale acizilor carboxilici, care este un procedeu tipic pentru sinteza de cetone, poate fi adaptată şi pentru sinteza de **a.** prin distilarea uscată a unui amestec de sare de calciu a acidului respectiv şi formiat de calciu :

$$(CH_3COO)_2Ca + (HCOO)_2Ca \rightarrow 2\ CH_3CHO + 2\ CaCO_3$$

Reacţia poate fi efectuată şi prin trecerea unui amestec de vapori ai acidului respectiv cu acid formic peste un catalizator de oxid de toriu sau de oxid de mangan la 400°C.
Acizii carboxilici nu se pot reduce ca atare la **a.** datorită stabilităţii grupei carboxil faţă de acţiunea agenţilor reducători ; în schimb, o serie de derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici pot fi reduşi prin diverse metode la **a.** Clorurile acide se reduc prin metoda Rosenmund (1918) cu un catalizator de paladiu depus pe carbonat de bariu şi otrăvit cu compuşi cu sulf (ex. izotiocianat de fenil, tiouree, 2-mercaptotiazol, tetrametiltiouree). Conversia clorurilor acide la **a.** se poate face şi prin reducerea cu hidruri metalice complexe, ex. hidrura de litiu şi trialcoxialuminiu :

$$PhCOCl \xrightarrow[-LiCl,\ -Al(OCMe_3)_3]{HLiAl(OCMe_3)_3} PhCHO$$

Rezultate similare se obţin şi prin reducerea cu hidruri metalice a nitrililor sau amidelor disubstituite. *N*-Acilimidazolidele se reduc cu hidrura de litiu şi aluminiu :

Arilsulfonilhidrazidele acizilor aromatici se descompun termic în mediu bazic în etilenglicol, la cca 160°C, formînd **a.** (metoda McFadyen-Stevens) :

$$PhCOCl + H_2N-NH_2 \xrightarrow[-HCl]{} PhCONHNH_2 \xrightarrow{PhSO_2Cl}$$

$$\rightarrow PhCONHNHSO_2Ph \xrightarrow[HOCH_2CH_2OH]{Na_2CO_3} PhCHO + PhSO_2Na + N_2$$

A. aromatice se prepară prin reacţia de formilare Gatterman-Koch, cu monoxid de carbon şi acid clorhidric în prezenţă de acizi Lewis, sub presiune în cazul benzenului, sau la presiune normală în cazul omologilor săi mai reactivi :

$$PhH + HCl + CO \xrightarrow[50-50°]{AlCl_3} PhCHO$$

Reacţia se poate efectua în cazul unor hidrocarburi mai reactive (ca toluenul sau mesitilena) şi cu fluorură de formil care este un compus relativ stabil, izolabil, spre deosebire de clorura de formil, nestabilă.
Printr-un mecanism similar are loc şi reacţia Gatterman de formilare a nucleelor aromatice fenolice prin tratare cu acid cianhidric şi acid clorhidric în prezenţă de acizi Lewis. O variantă experimentală care evită utilizarea acidului cianhidric utilizează cianura de zinc ca sursă de ioni cianură şi acid clorhidric (varianta Adams). **A.** fenolice analoage se obţin şi prin reacţia fenolilor cu cloroform în mediu puternic alcalin, formîndu-se intermediar diclorocarbenă :

$$C_6H_5OH + CHCl_3 + 4\ NaOH \rightarrow p\text{-}OCH-C_6H_3-ONa + 3NaCl + 3\ H_2O$$

Reacţia de formilare Vilsmeier se face prin tratarea hidrocarburilor aromatice cu formamidă şi oxiclorură de fosfor.

Cel mai frecvent se folosesc dimetilformamida şi *N*-fenil-*N*-metilformamida :

$$PhMeNCHO + POCl_3 \rightarrow PhMeN\overset{+}{C}HOPOCl_3\ Cl^-$$

$$\xrightarrow{ArH} ArCHCl-NMePh \xrightarrow{H_2O} ArCHO$$

Benzenul şi naftalina nu participă în această reacţie.
O metodă industrială importantă pentru sinteza a. este sinteza „oxo" care constă în încălzirea unei alchene cu un amestec echimolar de monoxid de carbon şi hidrogen, folosind drept catalizator un metalcarbonil (ex. dicobaltooctacarbonil) la 120—140°C şi 150—200 at :

$$CH_2=CH-CH_3 + CO + H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CHO +$$
$$+ CH_3-CH(CHO)-CH_3$$

Cele două a., butirică şi izobutirică, se formează în cantităţi aproximativ egale printr-o reacţie cu regioselectivitate redusă.
Sărurile de sodiu ale *aci*-nitroderivaţilor se descompun prin tratare cu exces de acizi anorganici, la rece, cu formare de a. alifatice (reacţia Nef) :

$$RCH=N(O)-ONa \xrightarrow[NaHSO_4]{H_2SO_4} RCHO + H_2O + N_2O$$

Procedeul se aplică în special la lungirea catenei aldozelor prin metoda Snowden-Fischer.
În cursul degradării Hofmann a amidelor α,β-nesaturate se obţin aldehide deoarece enamina care este produsul normal de reacţie se izomerizează spontan la aldimină, care hidrolizează apoi la aldehidă :

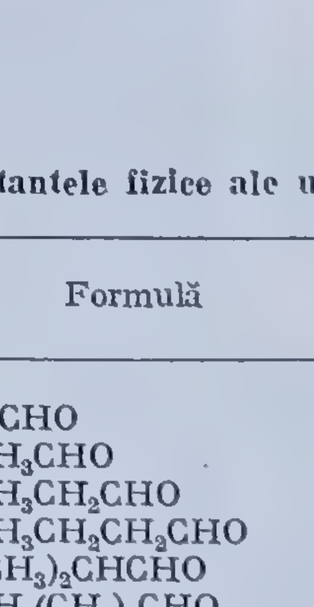
$$PhCH=CH-CONH_2 \xrightarrow{Br_2+NaOH} PhCH=CH-NH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow PhCH_2-CH=NH \xrightarrow{H_2O} PhCH_2CHO + NH_3$$

Proprietăţi fizice. Primul termen al seriei homologe a a. alifatice, formaldehida, este un gaz, A. C_2-C_{11} sînt lichide, iar de la C_{12} — solide. Temperaturile de fierbere ale a. sînt mai scăzute decît ale alcoolilor primari cu acelaşi număr de atomi de carbon, ceea ce indică lipsa de asociaţii moleculare şi deci a legăturilor de hidrogen. A. C_1-C_3 sînt miscibile cu apa, solubilitatea reducîndu-se la termenii superiori, iar de la C_6 devenind practic insolubile în apă. A. sînt solubile în majoritatea solvenţilor organici uzuali. Viscozitatea a. creşte cu masa lor molară. Acetaldehida este un lichid mobil, pe cînd oenantaldehida este uleioasă. A. alifatice au densităţi mai mici ca apa, pe cînd cele aromatice sînt cu puţin mai grele ca apa. Formaldehida are miros sufocant ; acetaldehida are un miros mai slab, dar iritant. A. C_5-C_{18} au însă un miros plăcut şi sînt folosite în parfumerie. Cele alifatice cu mai mult de 18 atomi de carbon sînt inodore. Benzaldehida şi alte aldehide aromatice au miros de migdale amare.

Tabelul 1

Constantele fizice ale unor aldehide

Aldehidă	Formulă	p. t.	p. f.	d_4^{20}
Formaldehidă	HCHO	—92	—21	0,815
Acetaldehidă	CH_3CHO	—123,5	21	0,7834
Propionaldehidă	CH_3CH_2CHO	—80	49	0,807
Butiraldehidă	$CH_3CH_2CH_2CHO$	—97	75	0,817
Izobutiraldehidă	$(CH_3)_2CHCHO$	—65,9	64	0,794
Valeraldehidă	$CH_3(CH_2)_3CHO$	—91,5	103,4	0,81
Izovaleraldehidă	$(CH_3)_2CHCH_2CHO$	—51	92,5	0,803
Caproaldehidă	$CH_3(CH_2)_4CHO$		131	0,815
Oenantaldehidă	$CH_3(CH_2)_5CHO$	—43	155	0,817
Caprilaldehidă	$CH_3(CH_2)_6CHO$		167	0,821
Pelargonaldehidă	$CH_3(CH_2)_7CHO$		185	0,827
Capraldehidă	$CH_3(CH_2)_8CHO$		208,9	0,83
Lauraldehidă	$CH_3(CH_2)_{10}CHO$	44,5	185/100	0,8352
Stearaldehidă	$CH_3(CH_2)_{16}CHO$		261/100	
Acroleină	$CH_2=CHCHO$	—87,7	51,9	0,841
Crotonaldehidă	$CH_3CH=CHCHO$	—69	102,1	0,848
Citronelal			206,9	0,855
Citral			228	0,8868
Propargilaldehidă	$HC\equiv C-CHO$		61	
Benzaldehidă	C_6H_5CHO	—26	179,5	1,0504
p-Tolualdehidă	*p*-$CH_3C_6H_4CHO$		204	1,016
Cumaldehidă	*p*-$(CH_3)_2CHC_6H_4CHO$		235	0,978

Reacții. Grupa carbonil a **a.** este foarte reactivă și participă în reacții de adiție care decurg în general prin mecanism nucleofil. În general, **a.** alifatice sînt mai reactive decît cele aromatice.

Hidrogenarea **a.** conduce la alcooli primari. Reacția se efectuează de obicei cu hidrogen în stare născîndă (sodiu metalic ori amalgam de sodiu în soluție apoasă sau alcoolică) sau cu borohidrură de sodiu. Hidrogenarea se poate face și cu hidrogen gazos în prezență de platină, paladiu sau nichel drept catalizatori. Prin tratarea **a.** cu izopropoxid de aluminiu în prezență de izopropanol se produce un transfer de hidrură la gruparea carbonil și rezultă alcooli primari (metoda Meerwein-Ponndorf-Verley), fără să fie afectate și alte grupe nesaturate prezente în moleculă. Reducerea totală a grupei carbonil la grupa metil se face prin patru procedee :

(I) metoda Clemmensen :

$$RCHO \xrightarrow{Zn+HCl} RCH_3$$

(II) reducerea tioacetalilor :

$$RCHO + HS-CH_2-CH_2-SH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RCH\begin{<}{S-CH_2 \atop S-CH_2}\xrightarrow[Ni\ Raney]{+H_2} RCH_3$$

(III) reducerea tosilhidrazonelor :

$$RCHO+H_2N-NH-SO_2C_6H_4CH_3\text{-}p \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RCH=N-NH-SO_2C_6H_4CH_3\text{-}p \xrightarrow{NaBH_4}$$

$$\longrightarrow RCH_3 + N_2 + p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3Na$$

(IV) reducerea Kijner-Wolff sau Huang-Minlon a hidrazonelor :

$$RCHO + H_2N-NH_2 \longrightarrow RCH=N-NH_2 \xrightarrow{HO^-}$$

$$\longrightarrow RCH_3 + N_2$$

A. inferioare, formaldehida și acetaldehida, în soluție apoasă formează un produs de adiție cu apa :

$$H_2C=O + HOH \longrightarrow HO-CH_2-OH$$

În cazul formaldehidei, echilibrul este total deplasat spre dreapta, spre forma de hidrat, pe cînd la **a.** superioare, hidratul devine din ce în ce mai puțin stabil. Hidrații simpli nu pot fi izolați : ei există doar în soluție apoasă. Totuși, cloralul formează un hidrat cristalin stabil pînă la 100°. Peroxidul de hidrogen formează combinații mai stabile cu **a.** inferioare, hidroperoxizi ($HO-CH_2OOH$) sau peroxizi ($HO-CH_2-O-O-CH_2-OH$). Prin reacția Bayer-Villiger, **a.** tratate cu peracizi sau cu peroxid de hidrogen formează formiații alcoolilor imediat inferiori, ca rezultat al unei transpoziții :

$$CH_3(CH_2)_5CHO + H_2O_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_5CH(OH)OOH \xrightarrow{t^0}$$

$$\longrightarrow HCOO(CH_2)_5CH_3 + CH_3(CH_2)_5\,COOH$$

Alcoolii adiționează la grupa carbonil și formează semiacetali care cu un exces de alcool formează acetali (V. *Acetali*).

Prin adiția anhidridelor la carbonilul aldehidic se formează derivați bis-aciliați. Adiția de hidracizi (mai ales acid clorhidric și acid bromhidric) conduce la α-halohidrine, foarte reactive, care reacționează în continuare, formînd eteri halogenați :

$$H_2C=O + HCl \longrightarrow [HO-CH_2-Cl] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow ClCH_2-O-CH_2Cl$$

Dacă reacția se efectuează în prezență de alcool metilic rezultă monoclorometil eterul.

Adiția de acid cianhidric duce la formarea de cianhidrine, intermediari importanți care pot fi transformați în hidroxiacizi, aminoacizi (V. *Reacția Strecker*) sau pot fi deshidratați la nitrili sau la acizi acrilici.

Un reactant caracteristic pentru **a.** este bisulfitul de sodiu, care formează prin adiție la grupa carbonil combinații bisulfitice (săruri de sodiu ale acizilor α-hidroxisulfonici) cristalizate, insolubile în majoritatea solvenților organici, solubile în apă, care se utilizează pentru purificarea **a.** Acidul liber nu este stabil și se descompune refăcînd aldehida.

Adiția de compuși organomagnezieni duce la formarea de alcooli secundari, cu excepția adiției la formaldehidă, în care rezultă alcooli primari (V. *Alcooli*).

Prin tratarea cu pentaclorură de fosfor se formează un compus diclorurat geminal, trecîndu-se probabil printr-un intermediar de adiție instabil :

$$RCHO + PCl_5 \longrightarrow [RCHCl-OPCl_4] \longrightarrow RCHCl_2 + POCl_3$$

A. reacționează cu diazometanul și se transformă în metilcetone printr-o adiție la carbonil :

$$RCHO+CH_2N_2 \rightarrow {}^{-}O-CHR-CH_2-N_2^{+} \rightarrow RCOCH_3+N_2$$

Un al doilea grup important de reacții sînt cele numite de condensare, care decurg de fapt tot prin procese de adiție și prin care se realizează formarea de legături carbon-carbon. În general, condensările sînt catalizate de acizi sau baze. Condensarea între două molecule de aldehidă conduce la formarea unei β-hidroxialdehide (V. *Condensarea aldolică*) sau în condiții mai energice la aldehide α,β-nesaturate (V. *Condensarea crotonică*). Printr-un mecanism similar are loc și condensarea **a.** cu nitroderivații alifatici. În cataliză bazică se obțin compuși de tip aldolic, β-nitroalcooli, mai stabili în seria alifatică. Nitroalcoolii aromatici nu sînt stabili ci elimină imediat apa. În acest mod, benzaldehida și nitrometanul conduc la ω-nitrostiren :

$$PhCHO + CH_3NO_2 \xrightarrow{HO^-} [PhCH(OH)-CH_2NO_2] \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\longrightarrow PhCH=CHNO_2$$

Condensarea **a.** aromatice cu anhidridă acetică în prezență de acetat de sodiu (V. *Reacția Perkin*) decurge după mecanismul reacțiilor de condensare crotonică și conduce la formarea de acizi α, β-nesaturați. **A.** alifatice reacționează asemănător cu acidul malonic în prezență de amine (V. *Reacția Knoevenagel*), formîndu-se acizi α, β-nesaturați alifatici, concomitent producîndu-se decarboxilarea acidului malonic. **A.** se condensează și cu alți compuși cu metilen activ ca esterul malonic, cianoacetic, succinic (reacția Stobbe), conducînd la compuși nesaturați. Asemenea condensări de tip crotonic au loc și cu hidrocarburi cu grupe metilen active : de exemplu, condensarea cu ciclopentadienă în mediu bazic duce la fulvene. La fel reacționează indenul și fluorenul. Metoda Wittig de sinteză a alchenelor prin condensarea alchilidenfosforanilor (fosfor-ilide) cu aldehide este un procedeu important de formare de legături carbon-carbon (V. *Alchene*).

Alte tipuri de reacții de condensare sînt reacțiile formaldehidei cu alchene în soluție apoasă în prezență de acizi cu formare de 1,3-dioli (V. *Reacția Prins*) sau cu hidrocarburi aromatice în prezență de acid sulfuric din care rezultă diarilmetani. Printr-o asemenea reacție se prepară un insecticid cunoscut, 1,1,1-tricloro-2,2-bis-(*p*-clorofenil)etanul (DDT) prin condensarea cloralului cu clorobenzen în prezență de acid sulfuric :

$$Cl_3C-CHO + 2\,C_6H_5Cl \longrightarrow Cl_3C-CH(C_6H_4Cl\text{-}p)_2 + H_2O$$

Analog decurg reacțiile cu fenolii și cu aminele aromatice terțiare, de exemplu dimetilanilină, rezultînd leucobazele coloranților trifenilmetanici (din benzaldehidă ori benzaldehide substituite) sau difenilmetanici (din aldehide alifatice) (V. *Coloranți, Leucoderivați*).

Reacții. Grupa carbonil a a. este foarte reactivă și participă la reacții de adiție care decurg în general prin mecanism nucleofil. În general, a. alifatice sînt mai reactive decît cele aromatice.

Hidrogenarea a. conduce la alcooli primari. Reacția se efectuează de obicei cu hidrogen în stare născîndă (sodiu metalic ori amalgam de sodiu în soluție apoasă sau alcoolică) sau cu borohidrură de sodiu. Hidrogenarea se poate face și cu hidrogen gazos în prezență de platină, paladiu sau nichel drept catalizatori. Prin tratarea a. cu izopropoxid de aluminiu în prezență de izopropanol se produce un transfer de hidrură la grupa carbonil și rezultă alcooli primari (metoda Meerwein-Ponndorf-Verley), fără să fie afectate și alte grupe nesaturate prezente în moleculă. Reducerea totală a grupei carbonil la grupa metil se face prin patru procedee:

(I) metoda Clemmensen:

$$RCHO \xrightarrow{Zn+HCl} RCH_3$$

(II) reducerea tioacetalilor:

$$RCHO + HS-CH_2-CH_2-SH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RCH\begin{cases}S-CH_2\\ |\\ S-CH_2\end{cases} \xrightarrow[\text{Ni Raney}]{+H_2} RCH_3$$

(III) reducerea tosilhidrazonelor:

$$RCHO + H_2N-NH-SO_2C_6H_4CH_3\text{-}p \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RCH=N-NH-SO_2C_6H_4CH_3\text{-}p \xrightarrow{NaBH_4}$$

$$\longrightarrow RCH_3 + N_2 + p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3Na$$

(IV) reducerea Kijner-Wolff sau Huang-Minlon a hidrazonelor:

$$RCHO + H_2N-NH_2 \longrightarrow RCH=N-NH_2 \xrightarrow{HO^-}$$

$$\longrightarrow RCH_3 + N_2$$

A. inferioare, formaldehida și acetaldehida, în soluție apoasă formează un produs de adiție cu apa:

$$H_2C=O + HOH \longrightarrow HO-CH_2-OH$$

În cazul formaldehidei, echilibrul este total deplasat spre dreapta, spre forma de hidrat, pe cînd la a. superioare, hidratul devine din ce în ce mai puțin stabil. Hidrații simpli nu pot fi izolați: ei există doar în soluție apoasă. Totuși, cloralul formează un hidrat cristalin stabil pînă la 100°. Peroxidul de hidrogen formează combinații mai stabile cu a. inferioare, hidroperoxizi ($HO-CH_2OOH$) sau peroxizi ($HO-CH_2-O-O-CH_2-OH$). Prin reacția Bayer-Villiger, a. tratate cu peracizi sau cu peroxid de hidrogen formează formiații alcoolilor imediat inferiori, ca rezultat al unei transpoziții:

$$CH_3(CH_2)_5CHO + H_2O_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_5CH(OH)OOH \xrightarrow{t^0}$$

$$\longrightarrow HCOO(CH_2)_5CH_3 + CH_3(CH_2)_5COOH$$

Alcoolii adiționează la grupa carbonil și formează semiacetali care cu un exces de alcool formează acetali (V. *Acetali*).

Prin adiția anhidridelor la carbonilul aldehidic se formează derivați bis-acilați. Adiția de hidracizi (mai ales acid clorhidric și acid brombidric) conduce la α-halohidrine, foarte reactive, care reacționează în continuare, formînd eteri halogenați:

$$H_2C=O + HCl \longrightarrow [HO-CH_2-Cl] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow ClCH_2-O-CH_2Cl$$

Dacă reacția se efectuează în prezență de alcool metilic rezultă monoclorometil eterul.

Adiția de acid cianhidric duce la formarea de cianhidrine, intermediari importanți care pot fi transformați în hidroxiacizi, aminoacizi (V. *Reacția Strecker*) sau pot fi deshidratați la nitrili sau la acizi acrilici.

Un reactant caracteristic pentru a. este bisulfitul de sodiu, care formează prin adiție la grupa carbonil combinații bisulfitice (săruri de sodiu ale acizilor α-hidroxisulfonici) cristalizate, insolubile în majoritatea solvenților organici, solubile în apă, care se utilizează pentru purificarea a. Acidul liber nu este stabil și se descompune refăcînd aldehida.

Adiția de compuși organomagnezieni duce la formarea de alcooli secundari, cu excepția adiției la formaldehidă, în care rezultă alcooli primari (V. *Alcooli*).

Prin tratarea cu pentaclorură de fosfor se formează un compus diclorurat geminal, trecîndu-se probabil printr-un intermediar de adiție instabil:

$$RCHO + PCl_5 \longrightarrow [RCHCl-OPCl_4] \longrightarrow RCHCl_2 + POCl_3$$

A. reacționează cu diazometanul și se transformă în metilcetone printr-o adiție la carbonil:

$$RCHO + CH_2N_2 \rightarrow {}^{-}O-CHR-CH_2-N_2^{+} \rightarrow RCOCH_3 + N_2$$

Un al doilea grup important de reacții sînt cele numite de condensare, care decurg de fapt tot prin procese de adiție și prin care se realizează formarea de legături carbon-carbon. În general, condensările sînt catalizate de acizi sau baze. Condensarea între două molecule de aldehidă conduce la formarea unei β-hidroxialdehide (V. *Condensarea aldolică*) sau în condiții mai energice la aldehide α,β-nesaturate (V. *Condensarea crotonică*). Printr-un mecanism similar are loc și condensarea a. cu nitroderivații alifatici. În cataliză bazică se obțin compuși de tip aldolic, β-nitroalcooli, mai stabili în seria alifatică. Nitroalcoolii aromatici nu sînt stabili ci elimină imediat apa. În acest mod, benzaldehida și nitrometanul conduc la ω-nitrostiren:

$$PhCHO + CH_3NO_2 \xrightarrow{HO^-} [PhCH(OH)-CH_2NO_2] \xrightarrow[-H_2O]{} PhCH=CHNO_2$$

Condensarea a. aromatice cu anhidridă acetică în prezență de acetat de sodiu (V. *Reacția Perkin*) decurge după mecanismul reacțiilor de condensare crotonică și conduce la formarea de acizi α, β-nesaturați. A. alifatice reacționează asemănător cu acidul malonic în prezență de amine (V. *Reacția Knoevenagel*), formîndu-se acizi α, β-nesaturați alifatici, concomitent producîndu-se decarboxilarea acidului malonic. A. se condensează și cu alți compuși cu metilen activ ca esterul malonic, cianoacetic, succinic (reacția Stobbe), conducînd la compuși nesaturați. Asemenea condensări de tip crotonic au loc și cu hidrocarburi cu grupe metilen active: de exemplu, condensarea cu ciclopentadienă în mediu bazic duce la fulvene. La fel reacționează indenul și fluorenul. Metoda Wittig de sinteză a alchenelor prin condensarea alchilidenfosforanilor (fosfor-ilide) cu aldehide este un procedeu important de formare de legături carbon-carbon (V. *Alchene*).

Alte tipuri de reacții de condensare sînt reacțiile formaldehidei cu alchene în soluție apoasă în prezență de acizi cu formare de 1,3-dioli (V. *Reacția Prins*) sau cu hidrocarburi aromatice în prezență de acid sulfuric din care rezultă diarilmetani. Printr-o asemenea reacție se prepară un insecticid cunoscut, 1,1,1-tricloro-2,2-bis-(*p*-clorofenil)etanul (DDT) prin condensarea cloralului cu clorobenzen în prezență de acid sulfuric:

$$Cl_3C-CHO + 2\,C_6H_5Cl \longrightarrow Cl_3C-CH(C_6H_4Cl\text{-}p)_2 + H_2O$$

Analog decurg reacțiile cu fenolii și cu aminele aromatice terțiare, de exemplu dimetilanilină, rezultînd leucobazele coloranților trifenilmetanici (din benzaldehidă ori benzaldehide substituite) sau difenilmetanici (din aldehide alifatice) (V. *Coloranți, Leucoderivați*).

Reacţia formaldehidei cu compuşi aromatici în mediu acid duce la derivaţi ai alcoolului benzilic (hidroximetilare) sau ai difenilmetanului. În cazul în care se foloseşte acid clorhidric are loc reacţia de clorometilare aromatică, de exemplu formarea α-clorometilnaftalinei (substituţii electrofile aromatice):

$$ArH + CH_2O + HCl \rightarrow Ar—CH_2Cl + H_2O$$

În fine este cunoscută reacţia de condensare a fenolilor cu formaldehida sau alte **a.** inferioare, conducînd la răşini (V. *Răşini fenol-formaldehidice*).

Un grup separat de reacţii de condensare îl formează acele reacţii în care se formează legături carbon-azot, deşi formal reacţiile decurg în mod asemănător condensărilor aldolice şi crotonice. Prin tratare cu amoniac, **a.** formează o combinaţie instabilă, cu o structură incomplet elucidată, numită aldehidă-amoniac. În mediu acid, asemenea combinaţii se descompun, regenerînd aldehida. Prin încălzire însă are loc o polimerizare cu formarea unui trimer ciclic. Formaldehida formează cu amoniacul hexametilentetramina (Butlerov, 1860), compus utilizat şi ca medicament (V. *Formaldehidă*). La fel, acetaldehida-amoniac la 150°C formează hexaetilidentetramina. **A.** aromatice reacţionează diferit. Benzaldehida şi amoniacul formează hidrobenzamidă, probabil tot printr-un intermediar de tip aldehidă-amoniac:

$$PhCHO + NH_3 \rightarrow (PhCH=N)_2CHPh$$

Cu aminele primare, **a.** formează azometine sau baze Schiff (V. *Imine*). Prin reacţia cu hidroxilamina rezultă aldoxime; cu hidrazina rezultă hidrazone sau aldazine; foarte utilizaţi sînt unii derivaţi de hidrazină, fenilhidrazina şi 2,4-dinitrofenilhidrazina. Cu semicarbazida şi tiosemicarbazida formează semicarbazone şi, respectiv, tiosemicarbazone. Aceşti compuşi sînt substanţe solide, cristaline, cu puncte de topire caracteristice, care servesc pentru identificarea şi caracterizarea aldehidelor respective (V. *Oxime, Hidrazone*). Deshidratarea aldoximelor sub acţiunea anhidridei acetice duce la nitrili care se pot hidroliza la acizi carboxilici şi amoniac; se realizează astfel o oxidare blîndă indirectă a aldehidei, pe socoteala reducerii azotului hidroxilaminic la azot amoniacal. **A.** sînt foarte sensibile la acţiunea agenţilor oxidanţi şi se transformă uşor în acizi carboxilici. Reacţia se poate face cu o varietate largă de agenţi oxidanţi (permanganat de potasiu, anhidridă cromică, acid azotic). O serie de reacţii de identificare a **a.** se bazează pe reacţia lor de oxidare: reactivul Tollens (soluţie de hidroxid de argint amoniacal care depune argint metalic), soluţia Fehling (sulfat de cupru şi tartrat de sodiu în soluţie alcalină care depune oxidul cupros roşu), reactivul Schiff (soluţie de pararozanilină decolorată cu dioxid de sulf şi care formează o coloraţie roşie), reactivul Nylander (azotat de bismut, tartrat de sodiu şi potasiu în prezenţă de hidroxid de sodiu şi care depune un precipitat negru). **A.** suferă reacţii de autoxidare, cu formare intermediară de peracizi (V. *Oxidare*).

A. suferă reacţii redox, disproporţionîndu-se. **A.** aromatice, în prezenţă de hidroxizi alcalini concentraţi, formează produşii de disproporţionare, alcoolul şi acidul respectivi (V. *Reacţia Cannizzaro*):

$$2PhCHO + HO^- \rightarrow PhCOO^- + PhCH_2OH$$

A. alifatice, în condiţiile reacţiei Cannizzaro, suferă condensări aldolice multiple, formînd produşi macromoleculari. Doar formaldehida şi compuşii în care grupa formil este legată de un atom de carbon terţiar, care nu pot participa în reacţii de aldolizare, dau reacţia de disproporţionare. În cazul unui amestec de aldehidă aromatică şi formaldehidă în exces se produce o reacţie Cannizzaro mixtă (Neniţescu şi Gavăt) după schema:

$$PhCHO + CH_2O \xrightarrow{HO^-} PhCH_2OH + HCOO$$

în care aldehida aromatică se reduce întotdeauna la alcoolul benzilic, iar formaldehida formează acid formic.

A. alifatice reacţionează în prezenţă de cantităţi catalitice de alcoxizi de aluminiu şi formează esteri (reacţia Tişcenko):

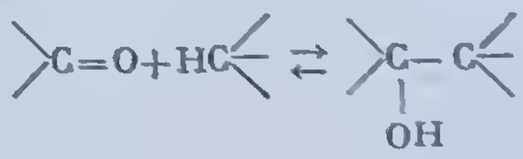
$$2\,CH_3CHO \xrightarrow{Al(OEt)_3} CH_3COOCH_2CH_3$$

O reacţie specific catalizată de ionul cianură este condensarea benzoinică în care participă **a.** aromatice (V. *Aciloine, Benzoină*).

A. alifatice au tendinţa de a polimeriza; această reacţie decurge în două moduri: trimolecular — în care se formează compuşi heterociclici (trioxani), şi polimolecular — rezultînd macromolecule filiforme polihidroximetilenice.

V. şi *Acetaldehidă, Acroleină, Benzaldehidă, Formaldehidă*.

ALDOLI, produşi de condensare între aldehide şi cetone (componente carbonilice) şi alţi compuşi organici conţinînd o grupă CH_3, CH_2 sau CH activată (componentă metilenică), conform schemei:



În unele cazuri, aldehidele şi cetonele pot juca în acelaşi timp şi rolul de componentă carbonilică şi cel de componentă metilenică. Astfel se petrec lucrurile la condensarea acetaldehidei cu ea însăşi, cînd se formează β-hidroxibutiraldehida sau *aldolul* propriu-zis (însăşi denumirea de „aldol" provine de la aldehid-alcool):

$$CH_3—CH=O + CH_3—CH=O \rightleftarrows CH_3—CHOH—CH_2—CH=O$$

Într-un mod similar se petrec lucrurile cu autocondensarea celei mai simple cetone — acetona — cînd se formează *diacetonalcoolul*:

$$(CH_3)_2C=O + H_3C—CO—CH_3 \rightleftarrows (CH_3)_2C(OH)—CH_2—CO—CH_3$$

De la denumirea aldolului propriu-zis a fost numită întreaga clasă de astfel de compuşi.

A. sînt, în general, substanţe instabile, care elimină o moleculă de apă, trecînd în produşi de condensare crotonică. Astfel aldolul se transformă în aldehidă crotonică:

$$CH_3—CHOH—CH_2—CHO \rightarrow CH_3—CH=CH—CHO + H_2O$$

iar diacetonalcoolul în oxid de mesitil:

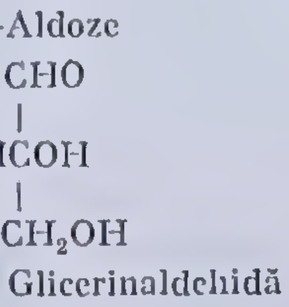
$$(CH_3)_2C(OH)—CH_2—CO—CH_3 \rightarrow (CH_3)_2C=CH—CO—CH_3$$

V. şi *Aldehide, Cetone, Condensare aldolică, Condensare crotonică*.

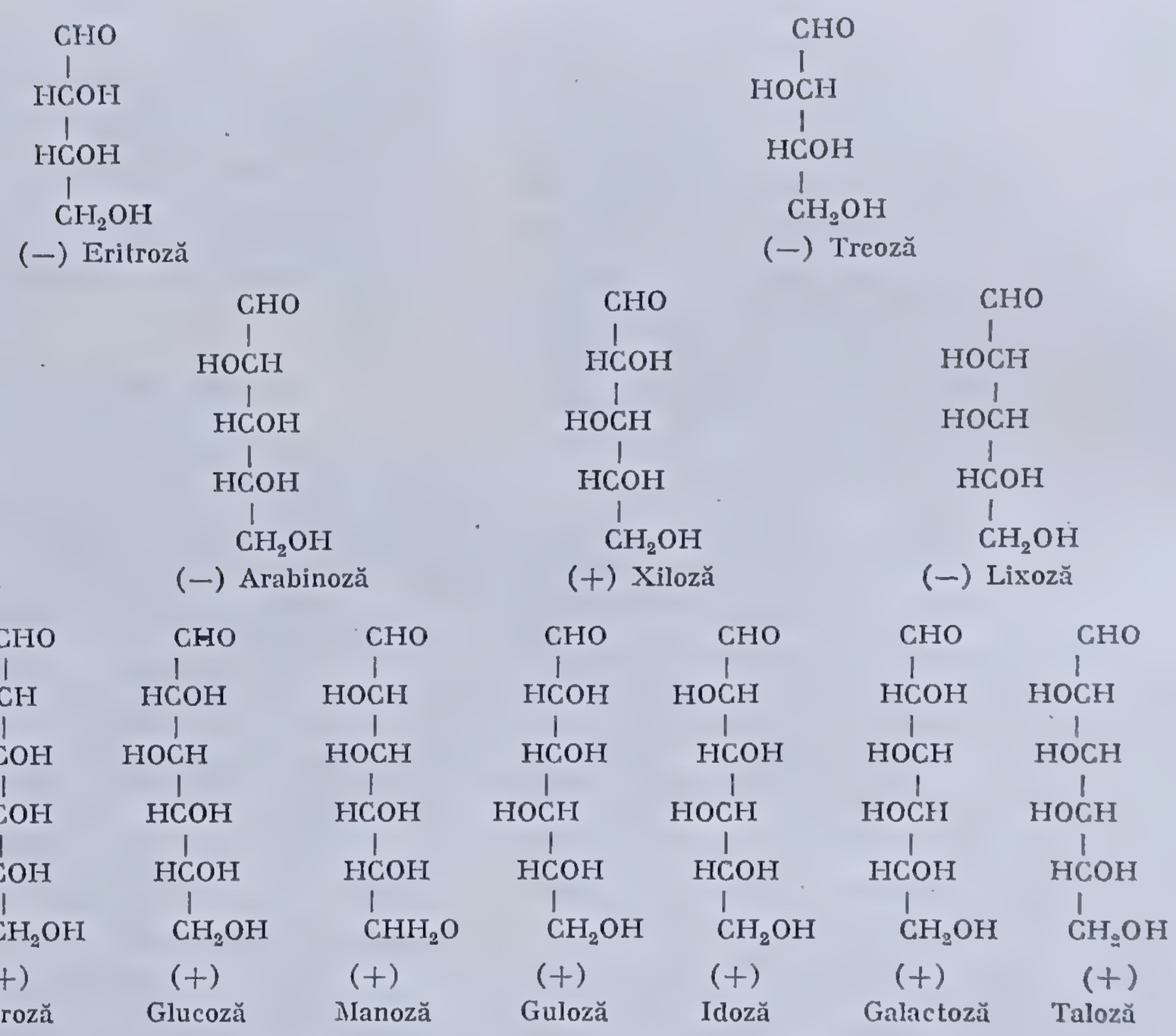
ALDOZE, polihidroxialdehide, cu formula generală $HOCH_2—(CHOH)_n—CHO$, în care n este un număr întreg şi poate lua valori începînd cu 1. **A.** fac parte din clasa monozaharidelor şi sînt izomere cu cetozele. În funcţie de numărul de atomi de carbon, **a.** se clasifică în aldotrioze, aldotetroze, aldopentoze şi aldohexoze. **A.** superioare (heptoze etc.) sînt mai puţin întîlnite în stare naturală. Numărul de **a.** din fiecare clasă este determinat de faptul că fiecare grupă de alcool secundar conţine un atom de carbon asimetric şi deci se va aplica regula numărului de izomeri optici egal cu 2^n. Vor exista deci două aldotrioze, 4 aldotetroze, 8 aldopentoze şi 16 aldohexoze stereoizomere. Toţi aceşti compuşi sînt cunoscuţi şi caracterizaţi.

Tabelul 1

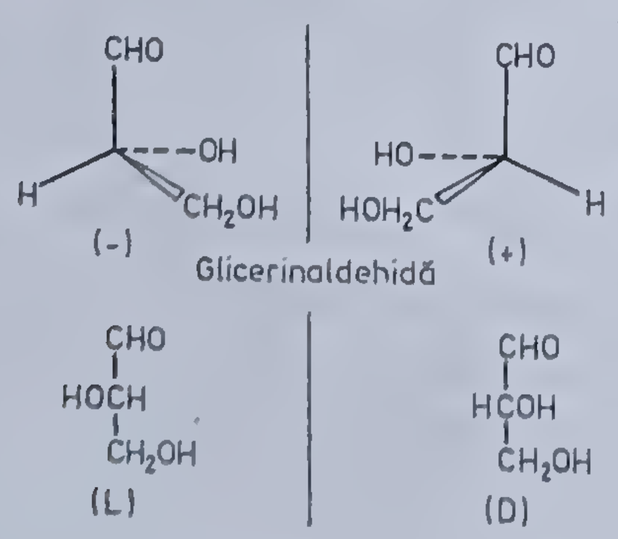
R-Aldoze



R—(+) Glicerinaldehidă



În chimia zaharurilor se mai păstrează încă sistemul de notaţie convenţională D şi L propus de Rosanoff-Fischer în 1906, care pleacă de la configuraţia (+) glicerinaldehidei. S-au creat astfel două serii sterice:



seria D (derivată de la (+) glicerinaldehidă) care menţine aceeaşi configuraţie a carbonului asimetric cel mai îndepărtat de grupa carbonil şi care se scrie în formulele de proiecţie Fischer cu grupa alcool secundar orientată în partea dreaptă; seria L provine din (—) glicerinaldehidă. Cele două serii D şi L corespund notaţiilor moderne R, respectiv S, iar formulele de mai sus reprezintă configuraţia spaţială reală.

Tetrozele nu au fost găsite în stare naturală. Glicerinaldehida şi unele aldoheptoze apar ca intermediari în procesele biochimice. În schimb, aldopentozele şi aldohexozele sînt foarte des întîlnite în cantităţi mari în stare liberă sau în combinaţii. Majoritatea aldozelor au catenă liniară. Există însă şi unele a. cu catenă ramificată: apioza $(HOCH_2)_2C(OH)CHOHCHO$, izolată din pătrunjel, şi hamameloza (2-hidroximetil-R-riboză), $HOCH_2(CHOH)_2C(OH)(CH_2OH)CHO$ din taninul de hamameli.

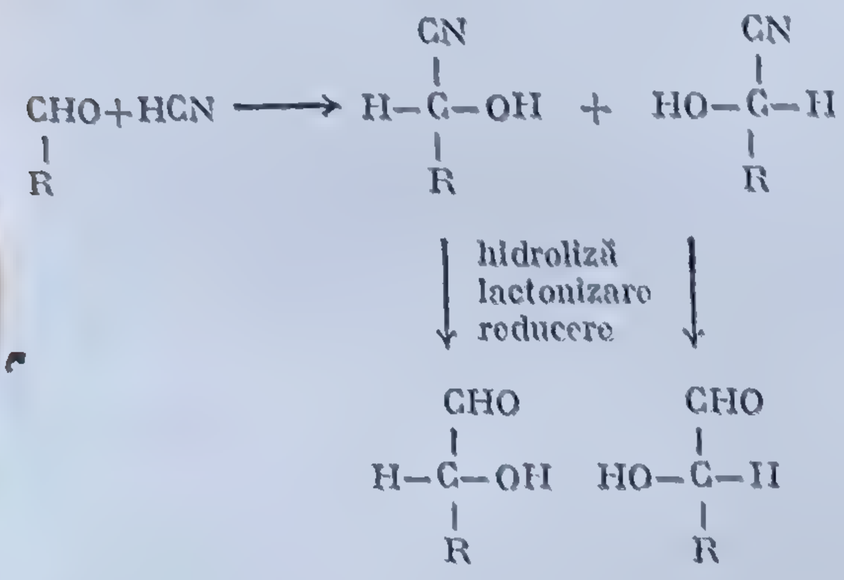
A. cu ≥ 4 atomi de carbon pot avea o structură carbonilică aciclică sau o structură ciclică (lactol) formată printr-o reacţie de semiacetalizare intramoleculară. Se formează astfel o nouă grupă hidroxil la carbonul carbonilic, cu proprietăţi diferite de celelalte grupe hidroxil din moleculă (numit hidroxil glicozidic). Această structură ciclică a fost sugerată prima dată de Colley (1870). Se formează cicluri de 5 atomi numite furanozice sau de 6 atomi, numite piranozice. Prin ciclizarea intramoleculară, atomul de carbon carbonilic devine un alcool secundar, în care grupa hidroxil poate avea două orientări, ceea ce dublează numărul de stereoizomeri menţionat iniţial şi a dat naştere la fenomenul numit mutarotaţie, respectiv o variaţie a rotaţiei specifice după dizol-

vare (V. *Mutarotație*). Acest tip de izomerie se numește anomerie, iar izomerii respectivi (anomerii) se notează cu α și β. (V. *Anomerie*).

Proprietăți fizice. **A.** sînt substanțe cristaline incolore, nedistilabile, ușor solubile în apă, greu solubile în alcool și insolubile în eter, cloroform sau hidrocarburi.

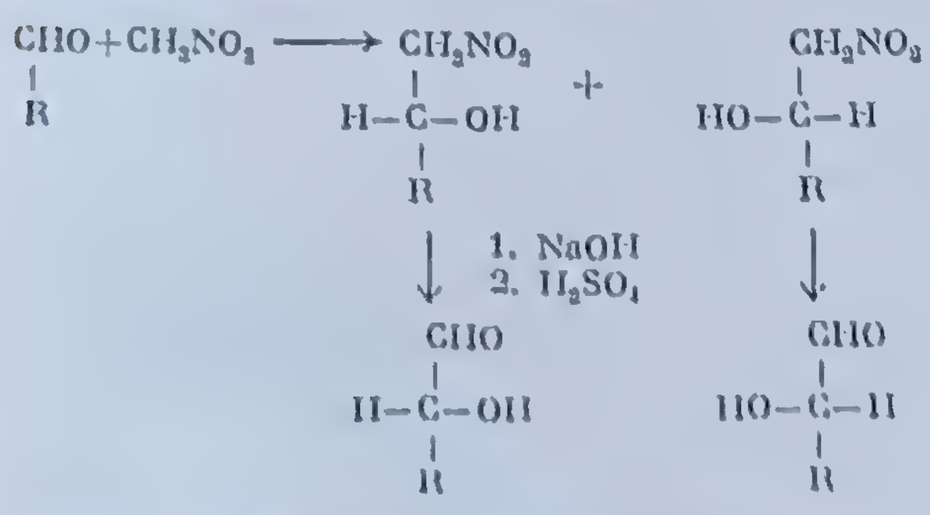
Reacții. **A.**, ca orice compus polifuncțional, prezintă mai multe tipuri de reacții. Dintre reacțiile caracteristice grupei carbonil, a. participă în reacțiile specifice de adiție. Prin hidrogenare se formează polioli. Reacția se efectuează atît cu amalgam de sodiu sau aluminiu în soluție apoasă, cît și catalitic. Reacția se utilizează mai ales pentru elucidarea structurii a.

O importanță deosebită o prezintă reacția de adiție a acidului cianhidric, deoarece în acest mod se lungește catena de atomi de carbon și cianhidrina rezultată poate fi transformată printr-o succesiune de reacții în aldoza superioară (metoda Fischer-Killiani, 1887). Deoarece atacul ionului de cianură la dubla legătură carbonilică se poate face de ambele părți ale planului acestei legături, rezultă un amestec în proporții egale al ambelor cianhidrine epimere (V. *Epimerie*) și în final se obțin ambele a. s-Arabinoza formează în acest mod s-manoza și s-glucoza :

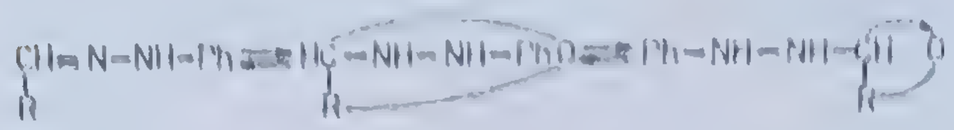


Prin această metodă Emil Fischer a sintetizat un număr mare de a. superioare care nu se găsesc în natură : heptoze, octoze, nonoze, decoze.

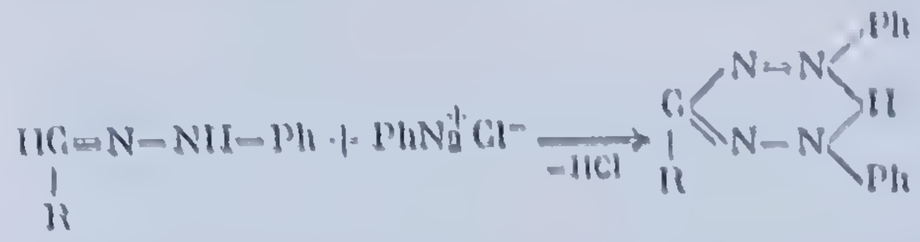
Un alt procedeu de conversie a unei aldoze la amestecul de a. epimere superioare este metoda H. Fischer-Snowden (1945) care se bazează pe adiția nitrometanului la gruparea aldehidică în mediu bazic, formînd tot un amestec echimolar al celor doi nitroalcooli. Tratarea derivaților *aci*-nitro cu acid sulfuric conduce la aldoza respectivă :



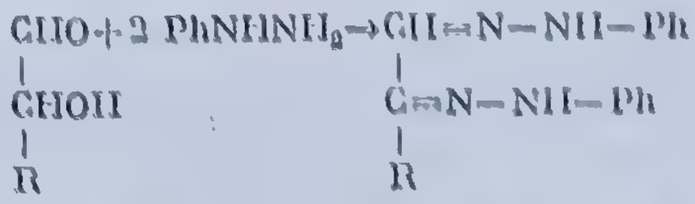
Reacțiile de condensare caracteristice ale compușilor carbonilici cu diverși compuși cu azot prezintă unele particularități în cazul a. În reacția cu fenilhidrazina în soluție alcoolică sau apoasă acetică la rece în raport stoechiometric se formează trei forme izomere în echilibru : o formă aciclică normală de fenilhidrazonă și două forme ciclice anomere :



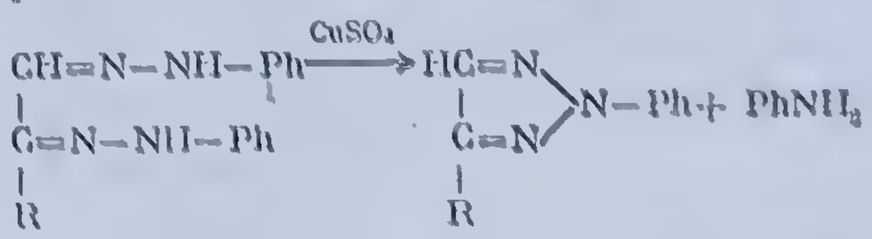
Fenilhidrazonele a. sînt substanțe solide incolore, ușor solubile în apă, care regenerează ușor aldoza prin tratare cu acizi. Fenilhidrazonele a. reacționează la rece cu săruri de diazoniu în soluție de piridină, formînd difenilformazani cristalizați, de culoare roșie, cu punctе de topire caracteristice, care pot servi la identificarea a., celozele neformînd asemenea derivați :



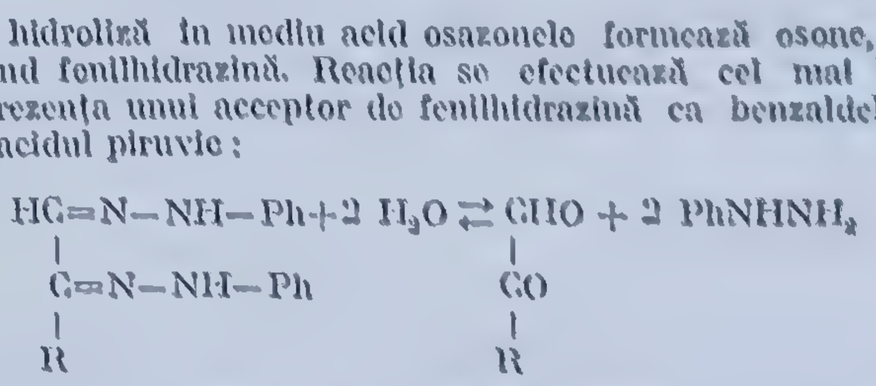
Prin reacție cu exces de fenilhidrazină la cald în soluție acetică se formează osazone (o reacție normală a α-hidroxialdehidelor)



Osazonele sînt substanțe cristalizate, galbene, greu solubile, care se descompun la încălzire. Prin oxidare blîndă cu sulfat de cupru la cald se formează osotriazoli :



Prin hidroliză în mediu acid osazonele formează osone, eliminînd fenilhidrazină. Reacția se efectuează cel mai bine în prezența unui acceptor de fenilhidrazină ca benzaldehida sau acidul piruvic :



Osonele se formează și prin oxidarea directă a a. cu acetat de cupru în soluție metanolică sau prin oxidare cu dioxid de seleniu. Prin reducerea osonelor cu borohidrură de sodiu se obțin cetoze, aceasta fiind procedeul de conversie a a. la cetozele epimere.

A. suferă relativ ușor reacții de oxidare, produsul de reacție fiind dependent de tipul agentului oxidant. Prin tratare cu agenți oxidanți slabi (apă de brom) se formează acizi aldonici (v. *Acizi aldonici*). Cu acid azotic concentrat rezultă acizi zaharici (v. *Acizi zaharici*). Prin procedee de oxidare chimică indirectă ori enzimatică, a. formează acizi uronici (v. *Acizi uronici*). Capacitatea reducătoare a a. este o proprietate caracteristică, care le diferențiază de cetoze, fiind determinată de gruparea aldehidică. Pentru analiza calitativă se folosesc soluția Fehling, soluția Tollens sau reactivul Nylander (v. *Aldehide*). Dozarea cantitativă a a. în prezență de cetoze se face prin oxidare iodometrică în mediu alcalin (metoda Willstätter).

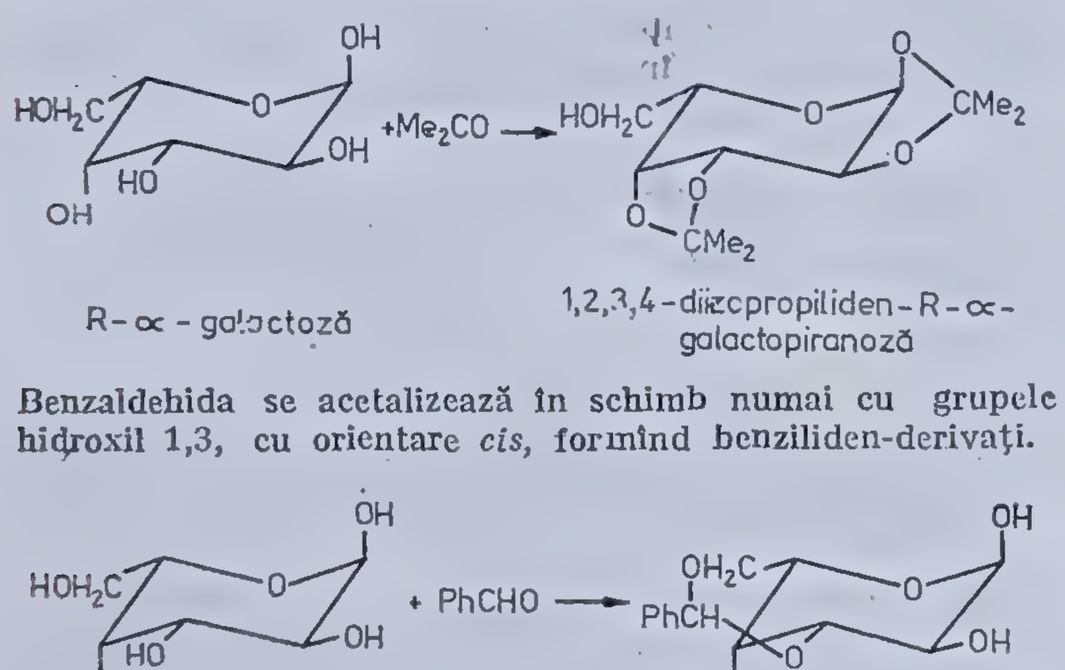
A. participă în reacțiile caracteristice pentru gruparea hidroxil alcoolică. În aceste reacții se diferențiază net hidroxi-

lul glicozidic printr-o reactivitate mult mărită față de celelalte grupe hidroxil din moleculă. De exemplu, în reacția de eterificare, hidroxilul glicozidic reacționează ușor cu alcooli în prezență de acid clorhidric uscat, formînd eteri numiți glicozizi, pe cînd celelalte grupe hidroxil nu reacționează în aceste condiții. Eterificarea totală se face cu ioduri de alchil în prezență de oxid de argint (Purdic) sau cu sulfați de alchil în prezență de hidroxid de sodiu (Haworth). Eterii rezultați sînt rezistenți la hidroliză în afară de eterul glicozidic, care hidrolizează relativ ușor.

Grupele hidroxil participă ușor în reacții de esterificare cu anhidride sau cloruri acide. Prin tratare cu anhidridă acetică, glucoza formează pentaacetilglucoză:

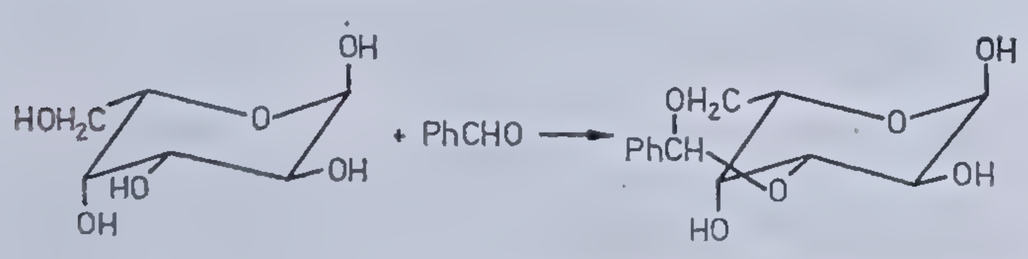
A. reacționează cu reactanții specifici pentru 1,2-glicoli și anume acidul periodic (metoda Malaprade) și tetroxidul de osmiu (metoda Criegee). Ambele reacții de oxidare se utilizează la stabilirea structurii **a.**

Prin reacție cu acetona în prezență de acid clorhidric sau sulfuric la rece se formează cetali ciclici (izopropiliden-derivați). În reacție participă doar grupele hidroxil vicinale cu orientare *cis*. R-α-Galactoza formează 1,2,3,4-diizopropiliden-R-galactoză prin reacție cu acetona:

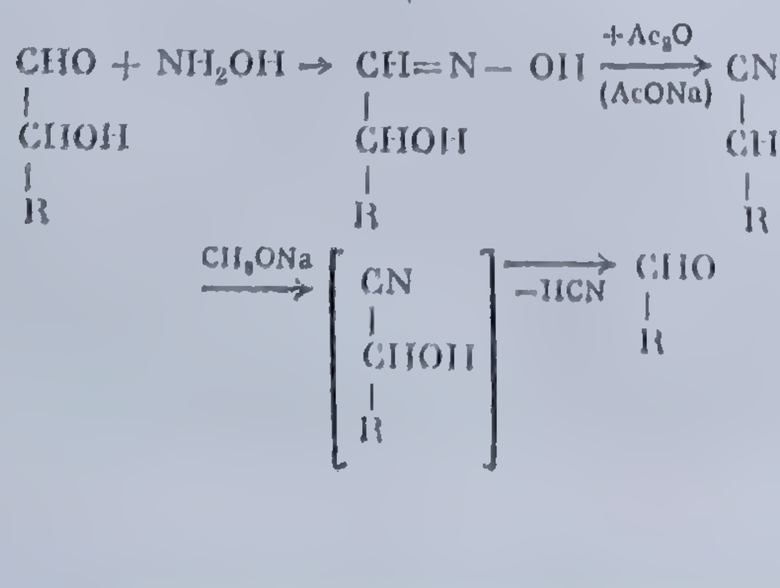


R-α-galactoză — 1,2,3,4-diizopropiliden-R-α-galactopiranoză

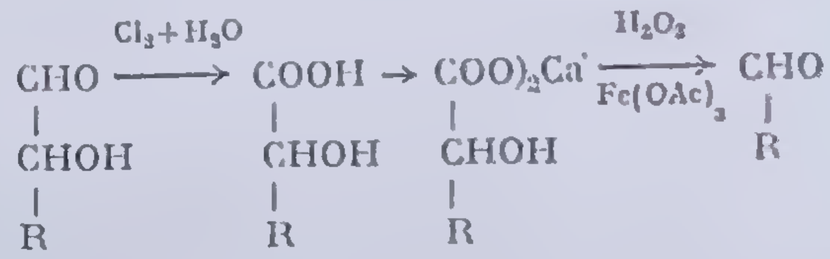
Benzaldehida se acetalizează în schimb numai cu grupele hidroxil 1,3, cu orientare *cis*, formînd benziliden-derivați.



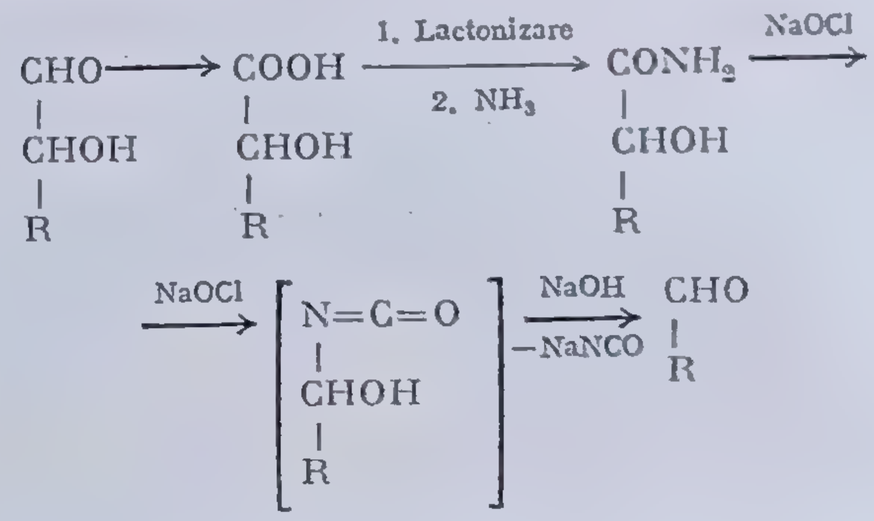
Un grup important de reacții îl constituie reacțiile de degradare, în care se realizează scurtarea catenei aldozei cu un atom de carbon. Există mai multe procedee de degradare: metoda Wohl (1893) de acetilare cu anhidridă acetică a oximei unei aldoze în prezență de acetat de sodiu; concomitent cu acetilarea grupelor hidroxil, oxima se transformă prin deshidratare în nitril. Hidroliza grupelor acetil cu metoxid de sodiu în cloroform are loc și cu eliminarea de acid cianhidric din cianhidrina intermediară, rezultînd aldoza inferioară:



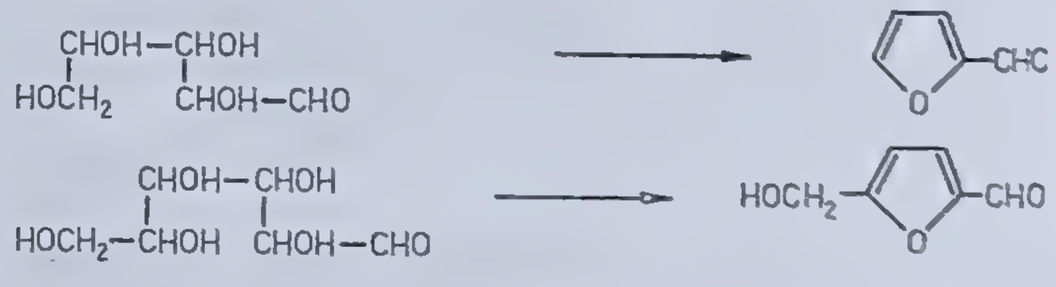
Metoda Ruff (1899), de descompunere a sării de calciu a acidului aldonic prin tratare cu peroxid de hidrogen în prezență de acetat feric:



Metoda Weerman (1917) de degradare Hofmann a amidei acidului aldonic în care se elimină cianatul alcalin și rezultă aldoza inferioară:



A. sînt în general puțin stabile la acțiunea bazelor și suferă reacții de descompunere cu formarea unui număr mare de produși. În mediu acid, **a.** sînt mai stabile. În soluții concentrate de acizi la cald, pentozele formează furfural, iar hexozele se transformă fie în acid levulic, fie în hidroximetilfurfural.



Epimerizarea **a.** se face prin oxidare la acidul aldonic care în prezența unei baze (piridină, chinolină) se epimerizează la grupa hidroxil vecină. Lactonizarea acidului epimerizat și reducerea lactonei duce la aldoza epimeră.

Reprezentanți. Gliceraldehida este reactivă și se transformă ușor în dihidroxiacetonă în prezența bazelor sau în metilglioxal în mediu acid. Compusul racemic se obține prin oxidarea glicerolului sau a acroleinei. R-Gliceraldehida se obține prin oxidarea 1,2 : 5,6-dizopropiliden-D-manitolului cu tetracetat de plumb.

Formele optic active sînt siropuri care dimerizează ușor. Amestecul racemic este cristalin, cu p.t. 70°C și trece ușor în dimer cu p.t. 142°C. În soluție apoasă predomină forma monomeră.

R(+)-*Xiloza* este foarte răspîndită în natură, fiind o componentă a gumelor vegetale și sub formă de xilan — o polizaharidă care însoțește celuloza din lemn și se găsește și în alte materiale ca paiele, cocenii de porumb, coji și semințe de bumbac și de floarea-soarelui. Xiloza se obține prin hidroliză acidă din cocenii de porumb. Ca și celelalte aldopentoze, xiloza nu este fermentată de drojdia obișnuită.

S(+)-*Arabinoza* este foarte răspîndită în vegetale unde se găsește sub forma unei polizaharide numită araban. Se mai găsește în gumeși mucilagii vegetale și în vicianoză, o dizaharidă constituită din R-glucoză și S-arabinoză. Se prepară prin hidroliza gumei de cireș sau de sfeclă.

R(−)-*Arabinoza* apare mai puțin în stare naturală. Se obține prin degradarea R-glucozei.

R(−)-*Riboza* este una din cele două aldoze componente ale acizilor nucleici şi se regăseşte în toate celulele materiei vii. În acizi nucleici se găseşte în formă furanozică. A dat numele acizilor ribonucleici (ARN).

2-*Desoxi*-R-*riboza* (2-ribodesoza sau timinoza) este cea de a doua componentă esenţială a acizilor nucleici, în care apare în formă furanozică. A dat numele acizilor desoxiribonucleici (ADN).

Celelalte pentoze nu se găsesc în stare naturală.

Dintre aldohexoze, cele mai răspîndite sînt R-glucoza (v. *Glucoza*), R-manoza şi R-galactoza, atît în stare liberă, cît şi sub formă de glicozide, oligozaharide sau polizaharide.

R(+)-*Manoza* se găseşte ca polizaharide numite manani, din care se prepară prin hidroliză acidă. Formează cristale cu p.t. 132°C.

R(+)-*Galactoza* se găseşte ca dizaharidă (lactoza), trizaharidă (rafinoza), tetrazaharidă (stahioza) şi polizaharide (galactani şi galactoarabani). De asemenea se întîlneşte sub forma de galactozide şi în fosfatidele din creier. Se prepară prin hidroliza lactozei.

V. şi *Anomerie, Epimerie.*

ALEATOR, întîmplător. Caracterul aleator al unor fenomene (mişcarea browniană, mişcarea elementelor de fluid în timpul curgerii, emisiunea radioactivă, variaţia parametrilor unui proces în jurul unor valori medii, rezultatele experimentale şi ale măsurătorilor) este conferit nu de condiţiile esenţiale ale fenomenului, care rămîn neschimbate, ci de influenţa unor factori ce se manifestă la altă scară de spaţiu-timp decît cea la care se face observaţia (radioactivitatea, de ex.), de aspecte ale fenomenului mai puţin înţelese, cunoscute sau posibil de cuprins şi apreciat deterministic (curgerea, amestecarea), de factori străini fenomenului, neglijaţi în etapa alcătuirii unui model al său (situaţia meteorologică şi performanţele schimbătoarelor de căldură, timpul de reacţie uman). Studiul fenomenelor **a.** are drept scop formularea unor legităţi în stare să redea corect, în sens şi magnitudine, orice comportare reproductibilă a lor. Variabilele proceselor **a.** pot lua anumite valori cu anumite probabilităţi. Folosirea matematicii în atacarea proceselor **a.** are ca premisă fundamentală faptul că rezultatul mediu al unui mare număr de evenimente repetate depinde în mică măsură de fiecare eveniment în parte şi că, pe măsură ce numărul de evenimente creşte, posibilitatea de a ataşa procesului o valoare medie şi de a estima corect şi abaterea de la această medie creşte. Posibilităţile acestor cuantificări sînt însă limitate şi chiar tratarea ca procese **a.** a unor fenomene apelează la ipoteze simplificatoare, care sînt ulterior confirmate experimental. Teoria cinetică a gazelor consideră moleculele drept sfere rigide perfect elastice, posedînd doar energie cinetică. Teoriile moderne ale difuziunii fac ipoteze simplificatoare asupra elementelor de fluid ce sosesc la interfaţă, dimensiunile lor, timpul de expunere (constant) la interfaţă sau relaţia liniară simplă între viteza lor de dispariţie şi numărul de elemente de anumită vîrstă prezente la interfaţă, teoriile adsorbţiei simplifică geometria suprafeţei catalizatorilor solizi şi reduc complexitatea stării lor energetice. Deşi aceste simplificări pot fi restrînse, cîştigul în cunoaşterea amănunţită a fenomenelor respective nu este justificat de complicarea tratării matematice atîta vreme cît nu pot fi verificate practic noile ipoteze. Într-o primă etapă, analiza unui fenomen **a.** trebuie să evidenţieze variabilele de stare ale sale, media şi varianţa lor ca funcţii de un parametru, de exemplu timpul, precum şi gradul de interdependenţă stabilit între aceste variabile. O variabilă *a.* depinde de parametrul *t* (de obicei timpul) discret sau continuu. De asemenea, variabila *a.* poate lua, la rîndul ei, valori discrete sau poate varia continuu cu *t*. Studiind în timp variabila *a.* *X*, numărul de molecule ce ajung la suprafaţa unui catalizator, se constată că timpul *t* variază continuu, iar *X* ia valori discrete, întregi (număr de molecule). Dacă *X* este valoarea temperaturii unui fluid, înscrisă pe un aparat de înregistrare, atît *X* cît şi *t* variază continuu. Raportul periodic asupra parametrilor unui proces este un exemplu de variaţie continuă a lui *X*, înregistrată la momente discrete de timp. Pentru detalii privind utilizarea fenomenelor **a.** în chimie v. *Modele matematice, Teoria cinetică a gazelor, Difuziune.*

Bibl.: Yule, G. U. şi Kendall, M. C., *Introducere în teoria statisticii*, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1969; Ghikman, I. şi Skorohod, A., *Introduction à la théorie des proces aléatoires*, Edition Mir, Moscova, 1980; Seinfeld, J. H. şi Lapidus, L., *Process Modeling, Estimation and Identification*, Prentice-Hall, New-Jersey, 1974; Mihoc, G., Ciucu, G. şi Craiu, V., *Teoria probabilităţilor şi statistică matematică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1970; Ciucu, G. şi Craiu, V., *Inferenţă statistică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974.

ALENE, hidrocarburi nesaturate cu două duble legături cumulate, cu formula generală C_nH_{2n-2}, izomere cu alchinele. Primul termen al seriei este alena sau 1,2-propadiena, care a dat şi numele întregii clase de compuşi. **A.**, $CH_2=C=CH_2$, este o substanţă gazoasă cu p.t. −136°C, p.f. −34,5°C, d^{-34} 0,6629, n_D^{-34} 1,4169. **A.** se prepară prin reacţia de eliminare a bromului din 2,3-dibromopropenă cu pulbere de zinc:

$$CH_2=CBr-CH_2Br \xrightarrow[-ZnBr_2]{Zn} CH_2=C=CH_2$$

sau din 1,2-dibromopropan cu hidroxid de potasiu la cald sub presiune. **A.** se mai poate prepara prin electroliza sării de potasiu a acidului itaconic:

$$KOOC-CH_2-C(COOK)=CH_2 \xrightarrow[-2CO_2]{} CH_2=C=CH_2$$

A. se izomerizează uşor la alchine terminale prin tratarea cu sodiu metalic. **A.** se formează ca intermediari neizolabili în cursul izomerizării 1-alchinelor la 2-alchine, în prezenţă de hidroxizi alcalini. În cazul sistemelor substituite însă se izolează compusul alenic:

$$Me_2CH-C\equiv CH \xrightarrow[170°]{KOH} Me_2C=C=CH_2$$

A. dau reacţii de adiţie. În prezenţa acidului sulfuric adiţionează apa şi formează cetone:

$$CH_2=C=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \longrightarrow CH_3-C(OH)=CH_2 \rightarrow CH_3COCH_3$$

Prin adiţia de brom la **a.** rezultă 1,2,2,3-tetrabromopropan. Cu acid hipocloros se formează un amestec de produşi:

$$H_2C=C=CH_2 + HOCl \rightarrow ClCH_2COCH_2OH + \\ + ClCH_2COCH_2Cl + CH_2=CCl-CH_2OH$$

A. polimerizează foarte uşor, formînd compuşi ciclici. **A.** disubstituite pot prezenta activitate optică (v. *Activitate optică, Cumulene*).

ALGOL, limbaj de programare a calculatoarelor electronice numerice, apărut în anul 1958 şi perfecţionat ulterior. Denumirea sa provine de la prescurtarea cuvintelor ALGOrithmic Language. Prezentarea de faţă nu e justificată de răspîndirea sa ca limbaj de lucru (numărul compilatoarelor de **A.** este redus faţă de numărul compilatoarelor FORTRAN; se constată totuşi tendinţa de evoluţie a limbajelor de programare spre structuri care să combine avantajele celor două limbaje, **A.** şi FORTRAN. Un exemplu în acest sens îl constituie limbajul PL/1). Limbajul **A.** este folosit ca limbaj de comunicare şi de publicare a algoritmilor în revistele de specialitate (The Computer Journal, Communications of the ACM, Numerische Mathematik, BIT etc.).

Se detaliază acele caracteristici ale limbajului care să înlesnească înțelegerea algoritmilor publicați și traducerea lor în alte limbaje. În prezentare, semnul | e folosit ca separator ad-hoc și nu are corespondent în A.

Simbolurile de bază sînt | A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 ; ( ) [ ] ' ` + — × / ÷ < ⩽ ⩾ > = ⊃ ≡ ∨ ∧ ¬ $_{10}$, . :| :=|

Limbajul A. recunoaște atît literele mari cît și cele mici, spre deosebire de FORTRAN. Glosarul de cuvinte rezervate este : *true, false, go to, if, then, else, for, do, step, until, while, comment, begin, end, own, boolean, integer, real, array, switch, procedure, string, label* și *value*.

Identificatorii A. sînt succesiuni de litere și cifre, primul dintre caractere fiind o literă. Marcajele (etichetele) au aceeași structură ca identificatorii și sînt urmați de semnul :| Ele servesc pentru transfer condiționat sau necondiționat sau au rolul de simple comentarii, fără ca să existe vreo referire la ele. Numerele sînt structurate la fel ca în FORTRAN cu deosebirea că, în formă exponențială, acestea se scriu de exemplu —1. 35055_{10}—3, folosind simbolul $_{10}$ în loc de *E*. Expresiile A. sînt aritmetice (reguli de calcul aritmetic), booleene (reguli de calcul logic) sau indicatoare (care au drept rezultat transferul la un marcaj). Variabilele pot fi simple (identificatori), indiciale (expresii aritmetice), indexate (matrici, vectori, cu un nume generic tablouri sau masivi). Indicatorii funcționali sînt nume de proceduri folosite în program. Procedurile (funcțiile) standard ale limbajului sînt :

abs (*E*)	valoare absolută a lui *E* ;
sign (*E*)	+1 sau —1, după cum *E* este pozitiv sau negativ ; 0 dacă *E* este 0 ;
sqrt (*E*)	radical de ordinul 2 din *E* ;
sin (*E*), cos (*E*)	funcții trigonometrice (*E* dat în radiani) ;
arctan (*E*)	arcul a cărui tangentă este *E* ;
ln (*E*)	logaritm natural din *E* ;
exp (*E*)	e^E ;
entier (*E*)	trunchiază partea întreagă a lui *E*, fără rotunjire.

Identificatorii de funcții standard nu pot fi utilizați decît ca atare și nu li se poate atribui altă semnificație. Expresiile aritmetice sînt complexe de reguli de calcul aritmetic și logic al căror rezultat e atribuit unui identificator de variabilă. Evaluarea expresiilor aritmetice și logice se face ca în FORTRAN. Transferul la alte instrucțiuni decît cele din secvența naturală a programului se face folosind clauza *if* sau *go to*. Programele A. sînt alcătuite din blocuri ce încep cu *begin* și sfîrșesc cu *end*. La începutul fiecărui bloc se declară statutul tuturor variabilelor ce vor fi folosite în interiorul acelui bloc (variabilele nu au statut implicit ca în FORTRAN). Un bloc poate fi inclus complet în alt bloc sau poate include alte blocuri. În interiorul unui bloc pot fi folosite toate variabilele declarate la începutul său sau la începutul blocurilor ce includ blocul dat (nu și cele declarate în blocurile cuprinse în acest bloc). Masivii se declară cu limitele (maximă și minimă) valorilor indicilor. Indicii sînt întregi pozitivi sau negativi și 0. De asemenea, la începutul blocurilor se declară toate procedurile ce vor fi apelate în blocul respectiv sau în cele incluse în el. După declarații urmează secvența de instrucțiuni specifică programului. Instrucțiunile de ciclare (*for*) se execută pînă la epuizarea listei de indici menționată sau pînă la îndeplinirea unei condiții de întrerupere a execuției ciclului (clauză *if* sau *while*). Procedurile se apelează prin numele lor, însoțit de lista parametrilor actuali, pot fi apelate recursiv și pot folosi la rîndul lor alte proceduri declarate împreună cu statutul tuturor parametrilor lor fie în blocul din care face parte procedura dată, fie în blocul ce conține blocul dat, fie chiar în blocul procedurii (caz în care nu pot fi apelate decît în interiorul acesteia). Specificația *value* asigură, pentru variabila la care se referă, returul ei în programul apelant cu valoarea de intrare în procedură.

Bibl. : Jitaru, M., Macarie, C. și Niculescu, St., *Îndrumător de limbaje de programare*, Ed. Tehnică, București, 1978 ; Naur, P. (editor), *Communications of the ACM*, 6 (1), 1, 1963.

ALGORITM, noțiune primară, nedefinibilă decît intuitiv (ca și noțiunea de mulțime). Constituie un ansamblu de reguli de urmat pentru realizarea unui scop (în accepțiunea sa actuală cea mai extinsă). Alte denumiri alternative : procedură, rutină, metodă, proces, rețetă, tehnică. Dacă aceste noțiuni au înțelesul comun mai mult sau mai puțin precizat, noțiunea de algoritm, obiect de studiu al unei întregi teorii, este mai coerentă. Pentru a se putea denumi algoritm, o rețetă, tehnică, metodă, trebuie să aibă cinci caracteristici fundamentale :

1. Caracterul finit. Tehnica de separare prin extracții repetate nu constituie un **a.**, căci poate continua la infinit. Ea capătă un caracter finit de îndată ce se impune un grad de separare ce trebuie atins.
2. Caracterul determinist. Operațiile ce se execută în cadrul unui **a.** sînt așezate în secvența în care trebuie executate și nu trebuie să existe loc pentru nici o ambiguitate.
3. Intrarea. Un **a.** are un număr finit de intrări ce trebuie deplin cunoscute în momentul începerii execuției sale. Specificarea intrărilor înseamnă enumerarea obiectelor ce alcătuiesc aceste intrări și/sau specificarea mulțimilor ce cuprind aceste obiecte și a regulilor de obținere a lor din aceste mulțimi.
4. Ieșirea constituie de fapt rezultatul **a.** Pot fi una sau mai multe ieșiri.
5. Eficacitatea ; operațiile implicate de un **a.** trebuie să fie astfel specificate și înțelese încît să poată fi făcute exact, într-un interval finit de timp și printr-o eventuală reproducere să conducă la același rezultat.

Toate operațiile de calcul de procese și aparate de chimie și industrie chimică pot fi algoritmizate recurgînd, eventual, la ipoteze și simplificări rezonabile. Ca prim și major rezultat al acestei algoritmizări se obține posibilitatea constituirii unui model logic, matematic al fenomenului și a realizării unui program de calcul pentru calculatoarele electronice. Exemple de algoritmi răspîndiți în chimie și industria chimică sînt : prelucrarea statistică a datelor experimentale, obținerea bilanțurilor de substanță sau energetice, metoda drumului critic, operarea evolutivă, calculul de dimensionare al aparatelor.

Bibl. : Knuth, D. E., *Tratat de programarea calculatoarelor*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1974.

ALIAJE, materiale cu proprietăți metalice, constituite din două sau mai multe elemente dintre care cel puțin elementul predominant este metal. Din punctul de vedere al componentelor, **a.** se clasifică în *binare, ternare* ș.a.m.d. Ceea ce caracterizează în mod deosebit **a.** sînt *fazele*, adică partea omogenă din punct de vedere fizic. Din studiul diagramelor de solidificare, se constată că în cazul **a.** sînt cel puțin trei tipuri diferite de faze solide : soluții solide, combinații intermetalice și faze intermediare. Dintre factorii care controlează comportarea la solidificare a unui amestec omogen de două sau mai multe metale pot fi menționați : electronegativitatea metalelor, structura cristalină, dimensiunile atomice și concentrația electronilor exteriori. *Soluțiile solide* au atomii elementelor combinați la fel de intens ca într-un compus chimic, fără a rezulta molecule de o anumită compoziție. Conținutul cantitativ al componentelor se exprimă în procente, în raport cu greutatea **a.** Serii continue de soluții solide se realizează în sistemele care conțin metale asemănătoare, cu aceeași rețea cristalină, iar diferența între dimensiunile lor atomice mai mică de 15%. Dacă una din aceste condiții nu se respectă, solu-

ţiile solide se formează numai în anumite limite de concentraţie ale componentelor sau nu se formează deloc. De aceea, tendinţa de a forma serii continue de soluţii solide se întîlneşte la metalele înrudite din punct de vedere chimic, cum sînt cele aparţinînd aceleiaşi grupe sau subgrupe (K—Rb, Au—Ag, Au—Cu, ...) şi la metalele din subgrupe nu prea îndepărtate (Cu—Ni, Cu—Pd, Ag—Pd, Au—Mn, Au—Ni, Au—Pt, Fe—Mn, Fe—Ni, Fe—V, Pt—Rh, Pt—Ir, ...). Totodată, solubilitatea metalelor într-un metal dat depinde de concentraţia electronilor exteriori, adică de raportul dintre numărul total al electronilor exteriori şi numărul total de atomi din cristal. Hume şi Rothery stabilesc că solubilităţile mutuale ale metalelor nu sînt reciproce. Acest lucru trebuie înţeles în sensul că, în condiţii în rest echivalente, un metal de valenţă mai mică poate dizolva o cantitate mai mare dintr-un metal de valenţă mai ridicată, decît invers. *Compuşii intermetalici* se formează în proporţii stoichiometrice definite şi au uneori formule care corespund stărilor de oxidare normale ale elementelor respective. Proprietatea de a forma combinaţii intermetalice este caracteristică metalelor care se deosebesc din punct de vedere al electronegativităţii lor. Compuşii intermetalici prezintă proprietăţi metalice mai mult sau mai puţin pronunţate, care diferă însă într-o mare măsură de cele ale metalelor componente. De obicei, conductibilitatea termică şi electrică a lor este inferioară celei a metalelor în stare pură, însă p.t. şi duritatea sînt superioare. Compuşii intermetalici au structuri cristaline complicate, care diferă de cele ale metalelor din care provin, iar proprietăţile fizice (electrice, magnetice, mecanice) variază în limite relativ mari. *Fazele intermediare* ocupă o poziţie intermediară între soluţiile solide şi combinaţiile intermetalice atît din punct de vedere al diferenţei dintre caracterul chimic al metalelor, cît şi al raportului de combinare. Deşi compoziţia acestor faze intermediare pare cu totul neobişnuită, ea respectă două reguli: factorii care determină compoziţia fazelor este raportul dintre numărul electronilor exteriori şi numărul total al atomilor care intră în formula lor chimică (*regula Hume-Rothery*); iar în sistemele binare, succesiunea fazelor formate la variaţia compoziţiei este aceeaşi pentru un număr relativ mare de sisteme. **A.**, în general, se caracterizează prin proprietăţi calitativ superioare faţă de acelea ale metalelor componente. Astfel, temperatura lor de topire este de foarte multe ori inferioară aceleia a componentei mai uşor fuzibile. Dimpotrivă, duritatea şi rezistenţa sînt de obicei mai mari decît a componentelor, fapt care le face foarte apreciate de tehnica modernă. Pentru studiul **a.** se folosesc următoarele metode: analiza termică, analiza macroscopică în lumină reflectată a suprafeţelor şi analiza röntgenografică.

Analiza termică este utilizată în mod curent la studiul **a.** În acest scop, o serie de **a.** de compoziţii diferite, pe care le pot forma două sau mai multe elemente bine definite, se aduc în stare topită, apoi se răcesc uniform, urmărindu-se variaţia temperaturii în timp cu ajutorul unui termoelement. Spre deosebire de metalele pure, toate **a.**, cu excepţia unuia singur ce corespunde *punctului eutectic*, au două puncte critice de solidificare, unul marcînd începutul, iar celălalt sfîrşitul solidificării. Aşezînd pe abscisă concentraţiile **a.**, iar pe ordonată temperaturile critice şi cele de topire ale metalelor pure, se obţin *diagrame de echilibru* (fig. 1). Prezenţa în diagrama de echilibru a unui minim indică faptul că, în stare solidă, componentele sînt total nemiscibile, formînd un

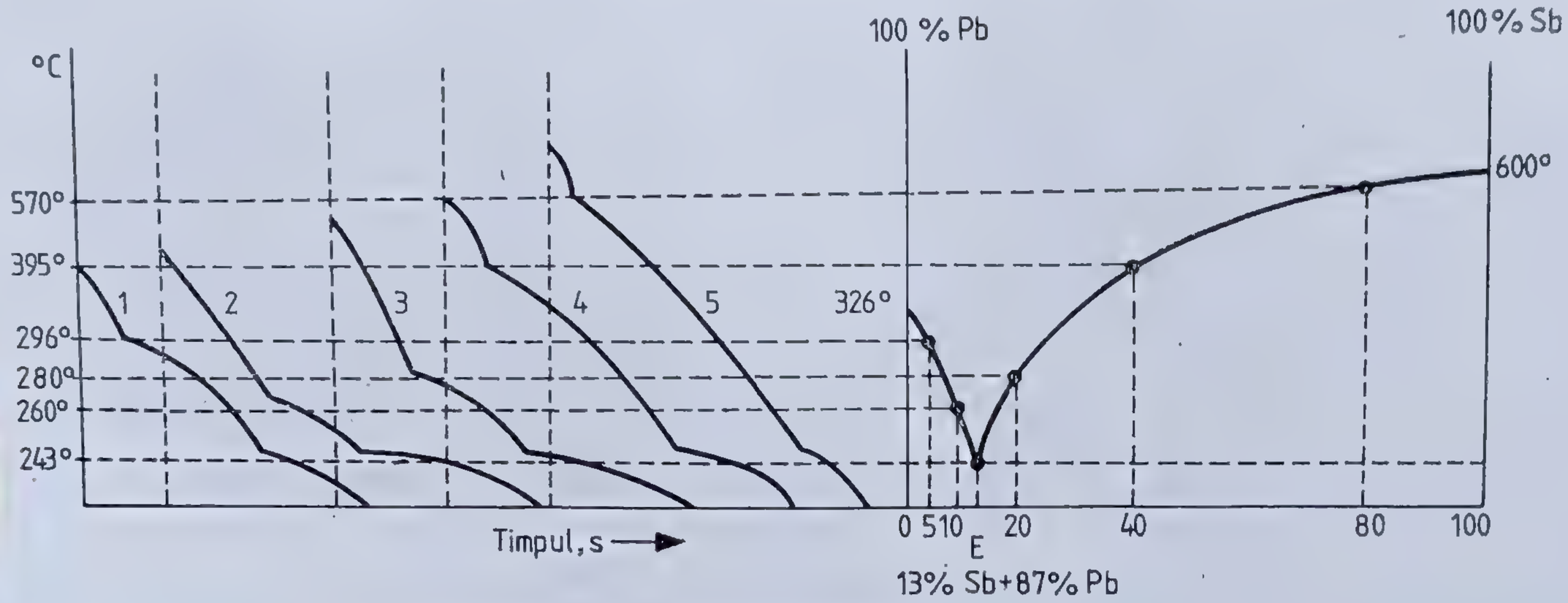


Fig. 1. Construirea diagramei de echilibru la un aliaj binar.

eutectic. Eutecticul este **a.** format dintr-un amestec mecanic de două sau mai multe faze solide, cristalizate simultan dintr-o soluţie solidă la temperatură constantă, inferioară punctelor de topire ale componentelor. Prezenţa unui maxim pe diagramă indică formarea în sistem a unui compus intermetalic. În linii mari, **a.** se obţin prin difuzie în stare lichidă, adică prin topirea împreună a componentelor, sau prin difuzie în stare solidă, la încălzirea componentelor aflate în contact, prin condensare din faza gazoasă sau prin precipitare combinată cu electroliza, din soluţii apoase. Dintre **a.** binare, cele mai simple şi reprezentative sînt:

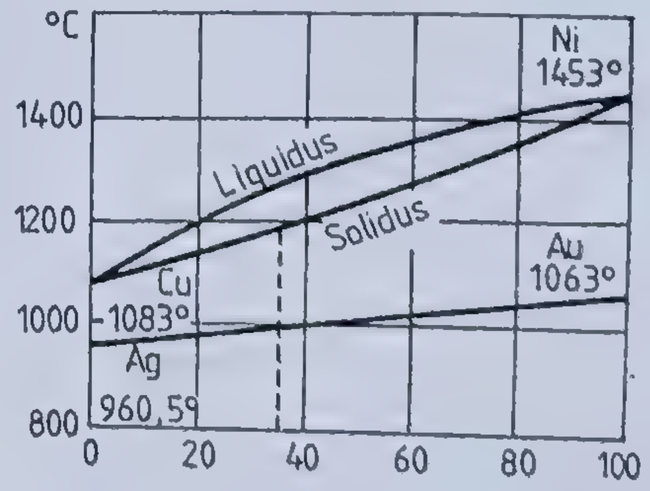


Fig. 2. Diagrama de echilibru caracteristică aliajelor omogene.

—*A. omogene*, **a.** ale căror componente sînt complet solubile atît în fază lichidă cît şi după solidificare, formînd soluţii solide omogene. Pe diagrama de echilibru (fig. 2), curba superioară (*liquidus*) indică temperaturile la care încep să se separe

cristalele, compoziţia acestora corespunzînd cu punctul de pe *curba solidus*, situat pe aceeaşi orizontală. Astfel de a. formează Cu-Ni, Bi-Sb, Cu-Au, Fe-Co, Fe-Ni etc. Sistemul argint-aur reprezintă un caz deosebit de simplu, pe care curbele *liquidus* şi *solidus* se suprapun (fig. 2). Pentru un astfel de sistem, soluţiile solide au la echilibru aceeaşi compoziţie ca topitura din care provin.

—**A.** *eterogene cu eutectic* reprezintă un alt caz, deosebit de simplu, cînd cele două metale componente sînt total miscibile în stare lichidă, dar complet insolubile în stare solidă (fig. 3), de exemplu, a. Pb-Sb sau Bi-Cd.

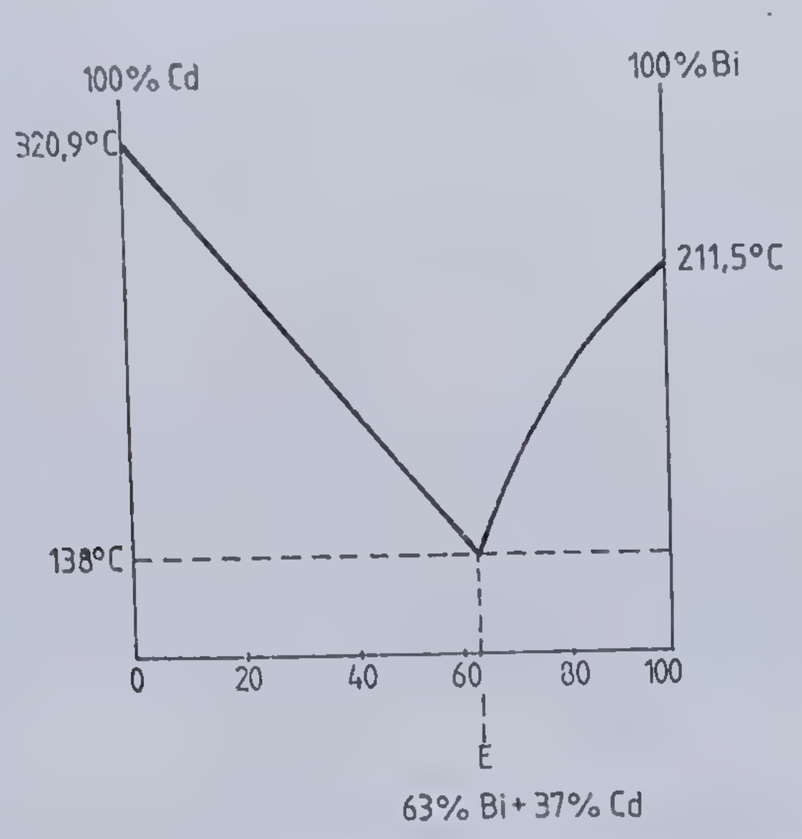


Fig. 3. Diagrama de echilibru a aliajelor eterogene cu eutectic.

—*A. omogene-eterogene* se remarcă prin faptul că cele două componente după solidificare sînt parţial solubile, separînd cristale mixte. Diagrama de echilibru este o asociere a celor două tipuri de diagrame corespunzătoare a. cu eutectic şi omogene (fig. 4), cum este cazul a. Ag-Cu sau Pb-Sn.

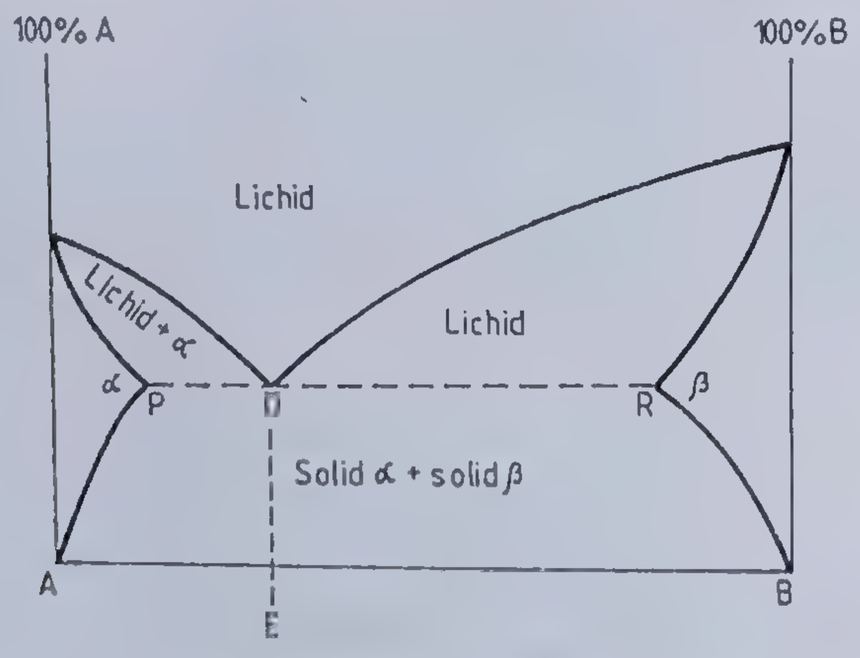


Fig. 4. Diagrama de echilibru a aliajelor omogen-eterogene

—*A. de tip compuşi intermetalici* rezultă în cazul alierii metalelor deosebite mult prin electronegativitate, a metalelor cu semimetale ori cu nemetale (C, Si, N, P...). Pe diagrama de echilibru, compuşii intermetalici se găsesc localizaţi în maxime (fig. 5) şi uneori au formule corespunzătoare stărilor de oxidare uzuale (Mg_2Si, Mg_2Ge), sau aparent stoichiometrice (CrTe, CrSb, MnAs etc.), de cele mai multe ori însă aceştea nu sînt stoichiometrice (Cu_3Sn, $NiBi_2$, Ag_5Al_3, $MgZn_5$, KCd_7, $NaZn_{12}$ etc.). Uneori, aceleaşi perechi de elemente îl corespunde o serie de combinaţii intermetalice, cum este cazul sistemului sodiu-staniu : NaSn, $NaSn_2$, $NaSn_3$, $NaSn_4$, $NaSn_6$, Na_4Sn_3, Na_2Sn, Na_3Sn, Na_4Sn. La fel în sistemul sodiu-mercur se obţin o serie de combinaţii intermetalice : NaHg, $NaHg_2$, $NaHg_4$, Na_3Hg_2, Na_5Hg_2, Na_7Hg_8. V. *Amalgame*. Compuşii intermetalici prezintă proprietăţi metalice mai mult sau mai puţin pronunţate, ca : luciu metalic, opacitate, conductibilitate electrică, iar prin încălzire se topesc fără descompunere, fiind stabile atît în stare solidă cît şi lichidă. Desigur că diagrame de solidificare simple, de tipul celor descrise mai sus pentru amestecuri binare, reprezintă cazuri rare. De cele mai multe ori în aceeaşi diagramă se observă, la concen-

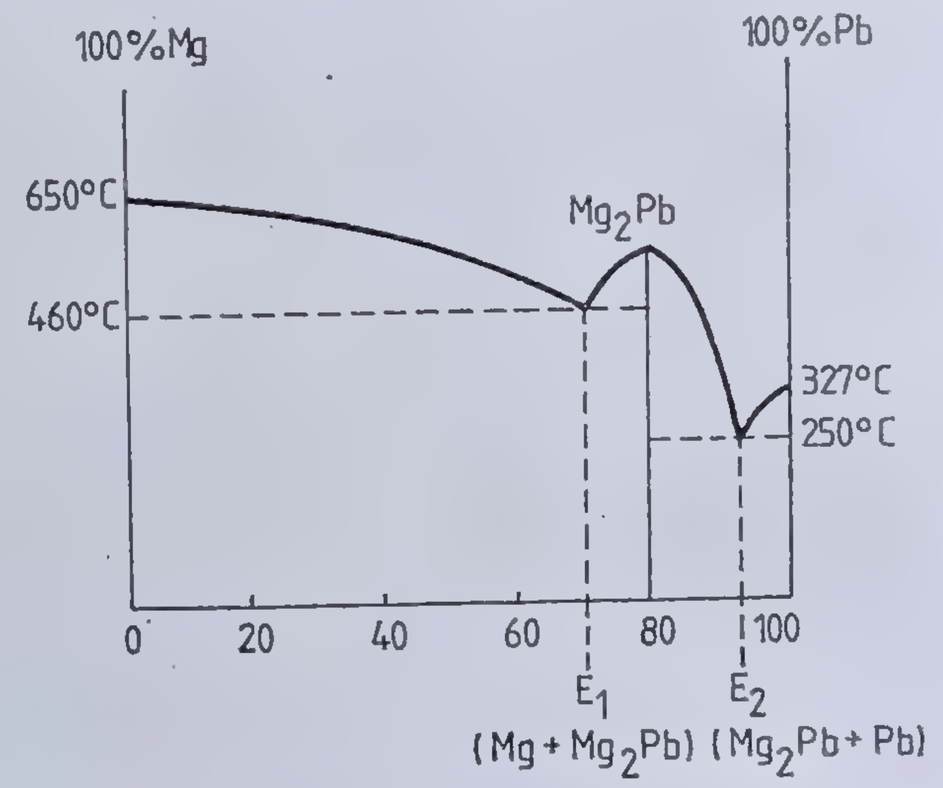


Fig. 5. Diagrama de echilibru în cazul unui aliaj tip compus intermetalic.

traţii şi temperaturi diferite, soluţii solide, eutectice şi maxime, corespunzînd unor combinaţii intermetalice, iar natura a. formate din trei, patru sau mai multe componente este mult mai complexă.

—*A. de aluminiu*, cele mai importante, cuprind ca elemente de aliere, Cu, Zn, Mn, Sn, Ni, Fe, Ti şi în cazuri speciale Co, Sb, Zr, Ag etc. Ele au ca proprietate generală posibilitatea aplicării tratamentelor termice de punere în soluţie prin încălzire îndelungată, de călire şi de îmbătrînire naturală sau prin încălzire la 110 — 215°C. În general, aluminiul are o capacitate redusă de a reţine elementele de aliere la temperatura camerei, solubilitatea acestora în aluminiu crescînd de cîteva ori la temperatură înaltă. O altă caracteristică a aluminiului este aceea de a forma compuşi intermetalici cu elementele de aliere (Al_2Cu, Al_3Mg_2, Al_3CuMg, Al_3Ni, Al_3Mn, $Al_2Zn_3Mg_3$). Se remarcă prin proprietăţi speciale : greutate specifică mică, caracteristici mecanice foarte mari şi variate, proprietăţi tehnologice convenabile (posibilităţi de topire, turnare, deformare la cald şi la rece), conductibilitate termică şi electrică ridicată, rezistenţă mare la coroziune şi altele. După modul de prelucrare se împart în a. pentru turnătorie şi deformabile. **A.** *de aluminiu pentru turnătorie* cele mai răspîndite aparţin sistemului Al-Si în special cele cu peste 9% Si. Au fluiditate foarte bună şi rezistenţă bună la coroziune, fiind utilizate la confecţionarea corpurilor de pompă, răcitoare, fitinguri, produse casnice etc. (tabelul 1). Prin adăugarea de mici cantităţi de Cu, Mg, Ni sau Mn se obţin proprietăţi mecanice superioare. De exemplu, a. Al-Si cu 10% Si, 0,3% Mg şi 0,4% Mn, rest Al, se toarnă uşor, fiind utilizat la fabricaţia de motoare, cartere, cutii de viteză etc. A. din sistemul Al-Mg cu 12% Mg sînt cele mai uşoare a. ale aluminiului, avînd rezistenţă mecanică şi la coroziune ridicată. Din ele se toarnă cele mai importante piese pentru industria aeronautică şi pentru industria chimică. **A.** *de aluminiu deformabile* pot fi netratabile sau tratabile termic. Dintre cele netratabile termic, cele mai importante sînt de

Tabelul 1

Principalele aliaje de aluminiu

Denumirea	Compoziția, %	Caracteristici și întrebuințări
Duraluminiu A-U4G	4Cu ; 0,7 Mg ; 0,5 Si ; 0,5 Mn ; rest Al	A. deformabile ușoare, rezistente, anticorozive, utilizate în aeronautică
Duraluminiu A-U4G1	4,2 Cu ; 1,5 Mg ; 0,4 Si ; 0,7Mn rest Al	„ — „
Duraluminiu A-U4SG	4,2 Cu ; 0,5 Mg ; 0,9 Si ; 0,8Mn ; rest Al	„ — „
Alni 22 sau 23	22 Ni sau 23 Ni ; rest Al	A. magneți mici (cască, sonerii etc.)
Alni 24 sau 25	24 Ni sau 25 Ni ; rest Al	A. magneți
Alni 28	28 Ni ; rest Al	A. magneți cu dimensiuni și secțiuni mari
Alnico 12	17 Ni ; 10 Al ; 12,5 Co ; 6,0 Cu 0,05 Ti	A. magneți izotropi
Alnico 15	17 Ni ; 9 Al ; 15 Co ; 6,0 Cu	A. magneți anizotropi superiori
Alnico 24	14 Ni ; 8 Al ; 24 Co ; 3,0 Cu ; 0, 1 Nb	A. magneți anizotropi superiori, optimi
Hydronalium	0,2—1 Si ; 0,2—0,5 Mn ; 3—12 Mg ; rest Al	Fluide, se folosesc în turnătorie
Magnalium	70—98 Al ; 2—30 Mg ; adaos de Sb, Cu, W, Cr, Ni	Rezistente la coroziune
Osmagal	1,8 Mn ; rest Al	Largă utilizare în industrie. Maleabil și ușor de sudat
Silumin	13 Si ; rest Al	Fluide. În turnătorie (pistoane, cartere, coți), marină, mine, căi ferate
Anticorodal G	2 Si ; 0,6—0,8 Mn ; 0,7 Mg ; 0,1—0,2 Ti ; rest Al	A. rezistente la coroziune
Aludur 533	0,3—1 Si ; 0,3—8 Mn ; 0,5—1,3 Mg ; rest Al	Aliaj dur
Aliaj de pistoane	9—11 Cu ; 0,22 Si ; 0,3 Hg ; rest Al	Turnătorie, ind. metalurgică
A-Z5GU	5,5 Zn ; 2,7 Mg ; 1 sau 0,5 Cu ; rest Al	Înaltă rezistență. Ind. aeronautică
A-Z8GU	7,5 Zn ; 2 Mg ; 1,5 Cu ; rest Al	„ — „
A-U8S	3Si ; 7 Cu ; rest Al	Turnătorie. Ind. automobilelor
Almasilium A—S9	1,2 Si ; 1,0 Mg ; rest Al	Foarte utilizat în ind. alimentară, profile în arhitectură
Alpaca APC 64.12	62—65 Cu ; 12 Ni ; 0,05 Al ; 0,05 Pb ; 0,3 Fe ; 0,3 Mn ; 0,002 Bi ; 0,002 Sb ; 10,01 As ; 0,02 Sn ; rest Zn	Se fasonează la rece prin presare, ștanțare

tipul Al—Mn și Al—Mn—Mg, slab aliate, de la 0,5—1,0% pînă la maximum 3% Mg, care se deformează ușor, au rezistențe medii și se utilizează la confecționarea de profile, table, țevi etc., iar prin recoacere, între 350—400°C, se folosesc în construcții ușoare (aviație, auto, vagoane, construcții metalice diverse). Din grupa celor care se durifică prin tratament termic fac parte *duraluminiurile* din sistemul Al—Mg cu adaosuri de Si, Zn sau Cu, uneori și Mn, Ni, Cr sau Ti spre a le mări plasticitatea. Duraluminiurile se remarcă prin faptul că sînt ușor deformabile, au rezistență mecanică și anticorozivă bună și se sudează ușor. Se întrebuințează pe scară largă sub formă de bare, profile extrudate, laminate, piese forjate și prelucrate, în cele mai diverse ramuri ale construcției de mașini.

— *A. de argint și aur.* Argintul formează **a.** de tipul soluțiilor solide, cu aurul și paladiul, și compuși intermetalici, cu : Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Sn, Zr, Th, P, As, Sb și **a.** cu solidificare eutectică, cu : Bi, Cu, Se, Ni, Pb, Si, Na, Tl. **A.** de argint cu mangan și staniu se utilizează la obținerea elementelor de rezistențe electrice, stabile în limite largi de temperatură. Utilizarea argintului la prepararea **a.** de lipit este îndeobște cunoscută : 9,7—70,5% Ag, iar restul cupru și zinc. Adaosul de argint, pînă la 30%, în **a.** de lipit Sn—Pb, mărește rezistența lor la oboseală. **A.** de argint cu cadmiu și staniu, precum și cele cu staniu, cupru și zinc se folosesc în tehnica dentară. **A.** pe bază de aluminiu cu 5—20% Ag și 15—50% Be posedă o rezistență ridicată cu plumb (35—40% Pb) utilizate pentru turnarea cuzineților care lucrează la viteze mari. Adaosul de 0,1—0,15% Ag la **a.** de plumb pentru acumulatori împiedică aproape total coroziunea generală, mărește durata de funcționare a anozilor și rigiditatea lor, permițînd menținerea sarcinii și o ridicare foarte mică a temperaturii la supraîncărcare. Un adaos de 0,078% Ag la cupru îi mărește de șapte ori rezistența. Aurul formează **a.** binare, de tipul soluțiilor solide, cu argintul, cuprul, nichelul, paladiul și platina, precum și o serie de compuși intermetalici cu alte elemente : Au_2Na, Au_4K, Au_2Rh, $AuAl_2$, Au_3In, Au_3Sn, Au_2Pb, Au_2Bi, $AuZn_2$, AuCd, $AuCd_3$, Au_5Cd_8. **A.** de aur-argint cu 6% Pt se utilizează la confecționarea contactelor electrice necesare utilajelor telefonice. În tehnica dentară, în afara **a.** de aur cu argint și cupru, se utilizează și **a.** de tipul aur-cupru-argint-platină. O largă întrebuințare o au **a.** de aur în confecționarea bijuteriilor cu conținut de 42—75% Au aliat cu cantități variabile de cupru și argint, corespunzător aurului de 10—18 carate (tabelul 2).

— *A. de cobalt.* La cobalt se cunosc numeroase **a.** binare, cu metalele : Fe, Ni, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Th, Sn, Pb, Al, Be, Zn, Hg, Cu etc. și cu unele nemetale (C, Si, N, P). Aliat cu wolframul și cromul, formează **a.** *dure*, turnate, denumite *stelliți*, cu 40—50% Co, utilizate la fabricarea sculelor așchietoare, cum sînt cuțitele de strung cu viteză mare de tăiere. Pe bază de cobalt s-au creat o serie de **a.** *refractare* cu 40—65% Co, în rest Cr, Mo, Ni și C, rezistente

Tabelul 2

Aliaje de argint și aur

Denumirea	Compoziția, %	Întrebuințări
Aliaje Ag—Mn—Sn	82 Ag; 10 Mn; 8 Sn 78 Ag; 13 Mn; 9 Sn 80 Ag; 17 Mn; 3 Sn	Rezistoare electrice
Silimanal	86,8 Ag; 8,8 Mn; 4,4 Al	Aliaj magnetic
Aliaje Ag—Sn—Pb	3 Ag; 63 Sn; rest Pb	Aliaj de lipit
Aliaje Ag—Cd—Sn	75—80 Ag; 5—18 Cd; 7—10 Sn	Aliaje dentare
Aliaje Ag—Sn—Cu—Zn	65 Ag; 25 Sn; 60 Cu; 2 Zn 67—68,5 Ag; 26,5 Sn; 4—5 Cu; 1—1,5 Zn	Aliaje dentare
Aliaje Au—Pt—Ag—Cu	75 Au; 4,15 Pt; 8,35 Ag; 12,5 Cu 60 Au; 20 Pt; 5 Ag; 15 Cu	Aliaje dentare
Aur 10 carate Aur 12 carate Aur 14 carate Aur 18 carate Aur 20 carate Aur 22 carate	42 Au; 38—46 Cu; 12—20 Ag 50 Au; 35 Cu; 15 Ag 58 Au; 14—28 Cu; 4—28 Ag 75 Au; 10—20 Ag; 5—15 Cu 84 Au; 8,3—11 Ag; 6—8,3 Sn 91,66 Au; 4,16 Ag; 4,16 Cu	Bijuterii
Aur alb	58—63 Au; 6—14 Ni; 2—21 Cr; 3—10 Zn; 0—2 Mn; 0—2,4 Cd	
Rotanium	60—90 Au; 10—20 Pd	

la temperaturi înalte și o conductibilitate termică relativ superioară. **A.** de argint cu mangan și aluminiu se folosesc la confecționarea magneților permanenți. În ultimul timp, argintul a început să fie întrebuințat mai mult sub forma unor adaosuri mici, de la 1—2 pînă la 4,5—5%, în bronzurile pînă la 900°C. Cobaltul este, de asemenea, unul dintre componenții a numeroase **a.** *antiacide* cu 19,5—75% Co, folosite la fabricarea anozilor insolubili, **a.** cu proprietăți superioare platinei în ceea ce privește stabilitatea față de acizii azotic și clorhidric. Din **a.** de cobalt cu crom sau din cele cu crom-fier-

aluminiu, cum este *Kantalul*, se fabrică rezistențele de încălzire ale cuptoarelor electrice și ale altor dispozitive. Un mare număr de a. de cobalt, în special ternare, cum sînt cele de tip *cunico* (Cu—Ni—Co), *alnico* (Al—Ni—Co), *fernico* (Fe—Ni—Co), *remalloy* (Co—Mo—Fe) și altele, au excelente proprietăți magnetice, fiind utilizate pe scară mare la fabricarea *magneților permanenți* utilizați în electronică și electrotehnică (tabelul 3).

Tabelul 3

Aliaje de cobalt

Denumirea sau domeniul de utilizare (tipul)	Compoziția, %	Întrebuințări
Stellit	40—50 Co; 5—25 W; 13—35 Cr; 1,5—3 C	Scule așchietoare
A. refractare	40—65 Co; 20—27 Cr; 5—20 Mo; 2—32 Ni; 0,05—0,4 C	Rezistoare pînă la 900°C
A. antiacide	75 Co; 13 Si; 7 Cr; 5 Mn	Anozi insolubili
	19,5 Co; 56 Ni; 22 Fe; 2,5 Mn	Rezistente la HCl conc. pînă la 80°C
Kantal	1,5—3 Co; 20 Cr; 5 Al; rest Fe	Rezistoare electrice
A. magnetice		
Remandur	52 Co; 3,5 V; 0,5 Mn; rest Fe	Fabricarea magneților permanenți
Fe—Co—Cr	30 Co; 15 Cr; rest Fe	
Fe—Co—Cr—Si	23 Co; 31 Cr; 1 Si; rest Fe	
Co—Fe—Au	82 Co; 12 Fe; 6 Au	
Co—Fe—Ti	85 Co; 12 Fe; 3 Ti	
Co—Be—Fe	88,5 Co; 1,3 Be; rest Fe	
Co—Fe—Nb	85 Co; 12 Fe; 3 Nb	
Cunico	35—50 Cu; 21—24 Ni; 29—41 Co	
Alnico	8—10 Al; 14—17 Ni; 12,5—32 Co; 3—6 Cu	
Fernico	54 Fe; 28—29 Ni; 17—18 Co	
Remalloy	12 Co; 17—20 Mo; rest Fe	

— *A. cu crom.* Se cunosc foarte multe a. binare pe care le formează cromul cu: Fe, Ni, Co, Pd, Mn, Mo, W, S, Se, Te, N, P, As, Sb, C, Si, Ge, Ti, Zr, Nb, B, Al, Be, Mg, Zn, Cu, Hg etc., cele de tipul Cr—Fe, Cr—Mo, Cr—Ti și Cr—W fiind soluții solide continue. Dintre ele, cel mai important este *ferocromul* (pînă la 80% Cr; în rest Fe). În prezent, cromul a devenit unul din componenții cei mai importanți ai a. de fier, fără de care nu ar putea exista ramuri întregi ale industriei, cum sînt cele de fabricare a oțelurilor de construcție de înaltă rezistență, a oțelurilor antiacide, inoxidabile, termostabile, refractare, precum și a oțelurilor pentru scule, inclusiv a celor de tăiere rapidă. Cromul este component important al aliajelor W—Co—Cr—C cu 15—35% Cr, denumite *stelliți*, utilizate la fabricarea sculelor de așchiere a a. binare Cr—Ni, *nicrom*, folosite ca sîrme de rezistență, pentru dispozitivele de încălzire, și al oțelurilor magnetice cu 3,5% Cr. A. de tipul Cr—Ni—Fe—Mn cu 15% Cr se utilizează la confecționarea elementelor de încălzire a cuptoarelor electrice pentru uz casnic sau industrial, iar cele Ni—Cr—Mo—Fe aliate cu W și Si au proprietăți anticorozive, rezistînd la acțiunea chimică a acidului clorhidric și sulfuric de 6—7 ori mai bine decît plumbul. Introducînd numai 0,3% Cr în a. pe bază de cupru (bronzuri de aluminiu, alame etc.), se îmbunătățește mult calitatea acestora, în special proprietățile anticorozive și antifricțiune. A. de cupru-crom se utilizează pe scară largă la fabricarea cablurilor pentru troleibuze, telefonie, a contactelor electrice și a unor semifabricate pentru industria chimică. A. de platină cu 3% Cr se recomandă la fabricarea sitelor folosite drept catalizatori la oxidarea amoniacului în oxizi de azot. Cromul intră în compoziția unor *oțeluri antimagnetice* care conțin 17,5—26% Cr, 4—22% Ni, 2—10% Mn, 1—1,5% Si, 0,08—0,25% C, în rest fier, precum și a unor *fonte nemagnetice* între 0,16—1,80% Cr, alături de 0,9—8% Mn și 2% Si și 0,1% Cu (tabelul 4).

— *A. de cupru.* Cuprul formează numeroase a. binare cu Zn, Sn, Al, Ni, Pb, Mn, Be, Fe, Mg, Hg, Ag, Au, Si etc. Cele mai importante sînt a. pe bază de cupru-zinc, denumite *alame* (v. *Alame*), cupru-staniu, denumite *bronzuri* (v. *Bronzuri*) și cupru-nichel. A. cupru-nichel pot fi de construcție sau electrotehnice. A. de construcție se caracterizează prin rezistență la coroziune, fiind cunoscute sub denumirea de melchior, alpaca și cunial. A. *melchior* pe bază de soluții solide Cu—Ni au înaltă rezistență la coroziune în apă dulce, apă de mare, gaze uscate, la soluțiile bazice și compușii organici și se prelucrează bine la rece și la cald. A. de tip *alpaca* (Cu—Ni—Zn) cu varietățile *neusilber*, *maillchort* sau *argentan* au rezistență înaltă și plasticitate bună la rece și la cald. Se utilizează la construirea de aparatură medicală, telefonică, armături de apă dulce și cu abur, în mecanica fină și la obiecte de artă. A. *cunial* (Cu—Ni—Al), rezistent la coroziune, se prelucrează bine la cald și la rece, cu utilizări la fabricarea arcurilor. Printre a. pe bază de Cu—Ni se menționează și *constantanul*, cu rezistență electrică constantă, utilizat la confecționarea de reostate, termocuple, instalații de încălzire sub 300°C, *manganinul* cu înaltă rezistență ohmică și *nichelina* (Cu—Ni—Zn) utilizate ca rezistențe electrice. A. cupru-fosfor cu 6—8% P se utilizează ca a. de lipire. Cuprul se folosește cu succes ca adaos de aliere la a. de fier, cărora le ameliorează proprietățile. Oțelurile cu adaos de pînă la 1% Cu s-au răspîndit în tehnică și se cunosc sub denumirea de *oțeluri cu cupru*. În prezența titanului (0,08—0,15%), cuprul (0,35—0,5%) ridică considerabil rezistența la uzură a pieselor confecționate din fontă (tabelul 5).

— *A. de fier.* Se cunoaște un mare număr de a. pe care le poate forma fierul cu diferite elemente, cum sînt: Co, Ni, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Zr, Sb, Ti, Sn, Pb, Al, Be, Mg, Zn, Cu etc. și cu nemetale (C, Si, N, P, S), practic neexistînd nici un element care să nu participe într-un fel sau altul la

Tabelul 4

Aliaje de crom

Denumirea sau domeniul de utilizare (tipul)	Compoziția, %	Caracteristici, întrebuințări
Ferocrom	Pînă la 80 Cr ; rest Fe	Adaos pentru oțel
Nicrom	75 Ni ; 20 Cr ; rest Ti, Al, Cu	Inoxidabil, anticoroziv
Kantal	20 Co ; 5 Al ; 1,5—3 Cr ; rest Fe	Rezistențe electrice
Stellit	15—35 Cr ; 10—25 W ; 40—55 Co ; 1,5—3 C	Scule aşchietoare
A. anticorozive $5K_1$	60 Ni ; 13,5 Cr ; 15 Mo ; 8 Fe ; 2,5 W ; 0,5 C	Rezistente la acizii clorhidric şi sulfuric
A. rezistente electric	67,5 Ni ; 15 Cr ; 16 Fe ; 1,5 Mn ; 70 Fe ; 25 Cr ; 5 Al	Elemente de încălzire electrice, cuptoare
A. magnetice		
Fe—Co—Cr—Si	31 Cr ; 23 Co ; 1 Si ; rest Fe	La obținerea magneților permanenți
Fe—Co—Cr	30 Co ; 15 Cr ; rest Fe	
Cr—Ni—Fe	12 Cr ; 15 Ni ; rest Fe	
Oțeluri antimagnetice		
X8 Cr Ni18.9	0,10 C ; 10 Mn ; 17,5 Cr ; 4 Ni ; rest Fe	Forjabile, laminabile, inoxidabile, rezistente la acizi
X12 Cr Ni18.8	0,15 C ; 1 Si ; 2 Mn ; 17—19 Cr ; 8—10 Ni ; rest Ni	
Fonte antimagnetice		
Ni-rezist 1	3 C ; 1,9 Si ; 6 Mn ; 0,16 Cr ; 12,5 Ni ; 0,1 Cu 3 C ; 2 Si ; 0,5 Mn ; 1,8 Cr ; 17 Ni ; 6,5 Cu	

Tabelul 5

Aliaje de cupru cu excepția alamelor și bronzurilor

Denumirea	Compoziția, %	Caracteristici și întrebuințări
Melchior	29—33 Ni + Cu ; 0,6—1,0 Fe ; 0,8—1,3 Mn	Foarte rezistent la coroziune În ind. chimică
Alpaca	62—65 Cu ; 12 Ni ; rest Zn ; 0,60 (Pb, Te, Mn, Al, Bi, Sb, As, Sn)	Foarte rezistent la coroziune, aparate armături, piese artă
Cunial	12—15 Ni+Cu ; 2,3—3,0 Al ; 1 Fe ; 0,5 Mn ; 0,002 Pb	Anticoroziv, la arcuri
Constantan	60 Cu ; 40 Ni	Rezistoare
Manganiu	85 Cu ; 12 Mn ; 3 Ni	Înaltă rezistență ohmică
Maillechort	80 Cu : 20 Ni	Foarte rezistent la coroziune
Nichelină	56 Cu ; 31 Ni ; 13 Zn	Rezistoare
Argentan	44—66 Cu ; 10—31 Zn ; 13—36 Ni	Anticoroziv
Aur fals	77—85 Cu ; 15—23 Zn	Bijuterii

obținerea a. de fier. În prezent există a. de fier cu cele mai diferite proprietăți, de exemplu : a. magnetice, nemagnetice antiacide, refractare, oțeluri de tăiere rapidă și inoxidabile, a. de turnare și de prelucrare sub presiune. Dintre ele, cele mai importante și numeroase sînt a. de tip fier-carbon (v. *Fonte* și *Oțeluri*). Fierul prezintă interes și ca adaos de aliere la fabricarea a. metalelor neferoase. Prezența a 3,5% Fe în alamele speciale de turnătorie le mărește rezistența și plasticitatea, iar bronzurilor de aluminiu le împiedică recoacerea spontană, mărindu-le proprietățile mecanice. Dealtfel,

bronzul de aluminiu aliat cu fier şi nichel îşi păstrează rezistenţa pînă la 300°C. Mici cantităţi de fier (0,1 %) împiedică îmbătrînirea naturală a a. Al—Cu. Fierul este componenta a numeroase grupe de a. magnetice, cum sînt: oţelurile cu W, Cr, Co, a. *elinvar* (V—Co—Fe), *remendur* (Co—V—Mn—Fe), a. Fe—Co—Cr; Fe—Co—Cr—Si; Fe—Ni—Al—Ti; Fe—Cu; *cunife* (Cu—Ni—Fe); Fe—Cu—Ni; Co—Fe—Ti; Co—Fe—Be; Co—Fe—Nb; *permalloy* (Ni—Mo—Mn—Fe), *supermalloy* (Ni—Fe—Mo), folosite la fabricarea magneţilor permanenţi, utilizaţi în electronică şi electrotehnică (tabelul 6). V. a. *nichel* şi *crom*.

— A. *de magneziu*. În ciuda unor neajunsuri ale magneziului şi ale a. sale, de exemplu rezistenţa mică la coroziune, oxidarea uşoară în stare topită, plasticitatea redusă la rece, ductilitatea şi tenacitatea mică, a. de magneziu se întrebuinţează, pe scară largă, în cazurile cînd greutatea are cea mai mare importanţă şi trebuie preferate a. foarte uşoare. Prin aliere cu Si, Mn, Al, Zn şi Zr, magneziul formează a. de turnare sau deformabile. Cele turnate sub formă de piese cu proprietăţi mecanice comparabile cu multe din a. de aluminiu sînt utilizate în aviaţie, construcţii foarte uşoare, corpuri de pompă, aparate fotografice, aparate de radio, maşini de scris, elice etc. Cele mai cunoscute sînt a. de magneziu numite *elektron* şi *dowmetal*, a. complexe care au la bază a. binare cu aluminiu (Mg—Al) cu mai puţin de 10 % Al şi adaos de 0,5 % Mn pentru a mări rezistenţa la coroziune, precum şi a. care conţin peste 70 % Al şi pînă la 11,5 % Mg, denumite *magnalium* sau cele cu 0,2—1,8 % Mg şi alte elemente de aliere din seria *duraluminiului*. V. a. *de aluminiu*. Spre deosebire de a. din sistemul Mg—Si cu 1—1,5 % Si, care au o utilizare mai mică, cele de tip Mg—Mn se remarcă prin proprietăţile anticorozive faţă de săruri, alcalii şi acid fluorhidric. A. de Mg—Al—Zn, foarte rezistente la şoc şi cu proprietăţi mecanice bune, au o largă utilizare, la fel şi cele cu zirconiu, care se finisează bine. A. de magneziu deformabile la cald, mai ales prin forjare, aparţin sistemelor Mg—Mn (2 % Mn), Mg—Al—Zn (6 % Al, 1 % Zn), Mg—Zn—Zr (5 % Zn, 0,6 % Zr) şi Mg—Mn—Ce (2,5 % Mn, 0,5 % Ce). Prin adaosuri de mici cantităţi de Li, Ag, Cd, Be şi alte elemente s-a diversificat şi lărgit considerabil gama de a. pe bază de magneziu (tabelul 7). Principalul avantaj al a. de magneziu, în comparaţie cu a. pe bază de aluminiu, este greutatea lor specifică mică; din toate celelalte puncte de vedere, ele nu întrec a. de aluminiu.

— A. *cu mangan*. Manganul formează numeroase a. cu majoritatea elementelor: Fe, Ni, Cr, W, V, U, Pd, Ag, Cu, Au, Hg, Zn, Mg, Al, B, Sn, Ge, Ti, Zr, Th, Bi, Sb, As, C, Si, N, P, Se, Te etc. Cele mai importante sînt a. sistemelor Fe—Mn, Cr—Mn, Mn—Cu, Mn—Ni, Cu—Mn—Ni, Cu—Zn—Mn. *Feromanganul* este un a. de fier-mangan cu 60—90 % Mn, utilizat în metalurgie ca dezoxidant. Manganul se utilizează mai ales ca adaos de aliere al oţelurilor, fontelor sau a. neferoase. În cantităţi de pînă la 2 %, manganul conferă însuşiri deosebite oţelurilor şi fontelor, în special le măreşte rezistenţa la uzură prin frecare şi măreşte adîncimea de călire a oţelurilor. Adaosul de mangan contribuie la dezoxidarea a. neferoase şi la ameliorarea unor proprietăţi specifice a. Manganul se utilizează frecvent ca adaos al alamelor şi bronzurilor, cărora le măreşte duritatea şi rezistenţa la coroziune. El joacă un rol important şi în calitate de component de bază al a., cum sînt cele de Cu—Mn cu pînă la 30 % Mn denumite *manganinele*, cu mare rezistenţă şi coeficient mic de temperatură.

— A. *de mercur*. V. *Amalgam*.

— A. *cu molibden*. Molibdenul formează a. binare de tip soluţii solide sau cu faze constituite din compuşi intermetalici cu numeroase elemente: Be, Al, Ge, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, W, U, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, B, C, Si, P, As, S, Te etc. Dintre a. binare de tip soluţii solide se menţionează: Mo—βTi şi Mo—W. Cel mai important a. binar este *feromolibdenul* (pînă la 90 % Mo; rest Fe). Adaosuri mici de 0,15—0,8 % Mo îmbunătăţesc substanţial calitatea oţelurilor cu nichel, crom sau crom-nichel, mărindu-le rezistenţa mecanică şi la coroziune. În general, molibdenul măreşte capacitatea de călire şi termostabilitatea oţelurilor. Din această cauză se introduc 0,6 % Mo în oţelurile carbon comune utilizate la fabricarea fitingurilor care lucrează cu vapori suprasaturaţi. De asemenea, măreşte duritatea a. din clasa stelliţilor cu cobalt şi crom şi proprietăţile anticorozive ale

Tabelul 6

Aliaje de fier cu excepţia fontelor şi oţelurilor

Denumirea	Compoziţia, %	Întrebuinţări
Fernicrom	37 Fe; 30 Ni; 25 Co; 8 Cr	
Fernico	54 Fe; 17,18 Co; 28—29 Ni	
Ferocrom	pînă la 80 Cr; rest Fe	Adaos pentru oţel
Feromangan	pînă la 90 Mn; rest Fe	Dezoxidant oţel
Feromolibden	pînă la 90 Mo; rest Fe	Adaos pentru oţel
Ferosiliciu	pînă la 99 Si; rest Fe	Dezoxidant oţel
Ferotitan	pînă la 45 Ti; rest Fe	Adaos pentru oţel
Ferovanadiu	pînă la 80 V; rest Fe	Adaos pentru oţel
Ferowolfram	pînă la 80 W; rest Fe	Adaos pentru oţel
Duracid	16 Si; rest Fe	
Invar	35—37 Ni; rest Fe	Aparate în fizică
Oerstit	20—25 Ni; 10—20 Al; rest Fe	Magneţi permanenţi

Tabelul 7

Aliaje de magneziu

Denumirea	Compoziția, %	Utilizări
Elektron (MA2)	5,5—7 Al; 0,15—0,5 Mn; 0,5—15 Zn; rest Mg	A. de prelucrare: piese forjate și matrițate de rezistență medie
Elektron (MA5)	7,8—9,2 Al; 0,15—0,5 Mn; 0,2—0,8 Zn; rest Mg	A. de prelucrare: piese forjate și matrițate de înaltă rezistență
Elektron (ML5)	7,5—9,3 Al; 0,2—0,8 Zn; 0,15—0,5 Zn; rest Mg	A. de turnare: piese de camioane supuse la sarcini mari, carcase de aparate, aparataj
Elektron (ML6)	9—11Al; 2,0 Zn; 0,1—0,5 Zn; rest Mg	A. de turnare: piese supuse la sarcini medii, carcase de aparate
Magneziu-siliciu (ML1)	1—1,5 Si; rest Mg	A. de turnare: piese simple foarte etanșe
Magneziu-mangan (ML2)	1—2 Mn; rest Mg	A. de turnare: piese simple pentru sudare și rezistență la coroziune
Magnalium	70—98 Al; 2—3 Mg; adaos de Sb, Cu, W, Cr, Ni	Piese rezistente la coroziune
Hydronalium	3—12 Mg; 0,2—1 Si; 0,2—0,5 Mn; rest Al	A. de turnare, fluide

a. de crom, nichel, fier și cupru. Un adaos de 1—7% Mo la a. de Ni—Cr—Mn, denumite *nicrom*, le mărește rezistența electrică, iar a. de wolfram și crom le îmbunătățește proprietățile magnetice mărind forța coercitivă. A. fier-molibden fără carbon, cu 14—24% Mo au proprietăți magnetice superioare, o inducție remanentă ridicată la o mare forță coercitivă. O grupă importantă de a. o constituie cele cu molibden și tantal, care înlocuiesc platina în laboratoare, iar a. de molibden cu platină înlocuiesc pe cele de Pt—In în electrotehnică.

— *A. de nichel.* Nichelul, fiind un metal cu calități deosebite, cum sînt rezistența la coroziune și plasticitatea bună la rece și la cald, se mai remarcă și prin capacitatea de aliere cu celelalte metale. Drept rezultat, s-au obținut peste 3 000 a. de nichel, dintre care cele cu Mn, Fe, Co, Cu, Pd, Rh, In și Pt sînt din seria continuă de soluții solide. Solubilitate limitată în nichel au: Be, B, C, Mg, Al, Si, P, Ti, V, Cr, Zn, Ga, Ge, As, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, La, Ta, W, Re, Os, Bi și U. În prezent se cunosc clase de a. de nichel cu proprietăți speciale, cum sînt cele: electrice, magnetice, refractare, anticorozive etc. A. de nichel cu proprietăți electrice speciale sînt de tipul Ni—Mn cu 2,3—5,4% Mn și se disting prin refractaritate înaltă, rezistență la oxidare, temperatură înaltă de vaporizare, putere de emisie de electroni în tuburi catodice și altele. Grație acestor proprietăți și-au găsit aplicații la fabricarea electrozilor pentru bujii, a sîrmelor pentru termocupluri, electrozi în tuburile catodice etc. A. de nichel-cupru cu pînă la 45% Ni, denumite *constantan*, ori cele de Ni—Fe sau Ni—Cr—Fe se folosesc la confecționarea rezistențelor electrice (tabelul 8). A. de nichel cu proprietăți magnetice au la bază sistemul Ni—Fe și alte elemente de aliere. Avînd o permeabilitate magnetică deosebit de înaltă, întrecînd considerabil pe cea a fierului, ele se întrebuințează la confecționarea materialelor magnetice cu largi implicații în industria electronică și electrotehnică. Dintre acestea se menționează a. denumite *permalloy*, cu pînă la 22% Fe, *supermalloy* (20,8% Fe), *alni* (Al—Ni—Fe), *alnico* (Al—Ni—Co—Fe), *cunife* (Cu—Ni—Fe), *cunico* (Cu—Ni—Co). Din grupa a. cu dilatare termică foarte mică fac parte *invarul*, *elinvarul* și *kovarul* cu 35—37% Ni, în rest C, Fe, Co sau Cr. Cea mai mare producție de magneți permanenți se realizează din a. alni și în special alnico. Dintre a. anticorozive, rezistente la acizi, mai importante sînt:

— *monelul* (Ni—Cu) care este foarte stabil la coroziune față de aer uscat, apă distilată, acid sulfuric dil., baze concentrate, acizi organici, gaze uscate, apa de mare, posedînd totodată mare rezistență mecanică și bună plasticitate la rece și la cald. Se utilizează pe scară mare sub formă de table, bare, țevi, platbande etc., în construcția de mașini, în industria chimică, petrolieră, textilă și în alte domenii. Ele sînt apreciate și pentru faptul că sînt a. *nemagnetice*.

— *hastelloy A*, de tip Ni—Fe—Mo cu mici cantități de Mn, Si, C, rezistente la coroziune față de acid clorhidric pînă la 70°C, în soluții pînă la 50% acid sulfuric și în apă pînă la fierbere;

— *hastelloy B și C*, de tip Ni—Fe—Mo aliate cu Mn, Si, Cr, C, primul (B) rezistent față de acidul clorhidric la fierbere și de acizii neoxidanți în aer pînă la 760°C, al doilea (C) cu 15,5—17,5% Cr, rezistent în medii de clor umed, hipoclorit, acid azotic și fosforic, amestec de HCl și H_2SO_4, apă de mare, acid acetic și formic;

— *hastelloy D*, a. de tip Ni—Cu—Si—Mn cu mici cantități de Fe, Cr, C, care rezistă în soluții de acid sulfuric de orice concentrație și la temperaturi pînă la 70°C. O grupă importantă de a. de nichel-crom, cu adaos de Ti, Al, Mo, W, Nb etc. este grupa a. refractare, rezistente la temperaturi înalte, utilizate la construirea turbinelor cu gaze (palete, discuri) și la motoarele cu reacție (țevi, camere de ardere).

Tabelul 8

Aliaje de nichel

Denumirea	Compoziția, %	Caracteristici, întrebuințări
	1. A. *cu proprietăți electrice speciale*	
Nichel manganos	2,3—3,3 Mn; rest Ni+Co	Sîrme bujii
Alumel	1,6—2,1 Al; 0,85—1,50 Si; 1,8—2,7 Mn; rest Ni+Co	Sîrmă termocuplu
Cromel	9—10 Cr; rest Ni + Co	Sîrmă termocuplu
Constantan	40 Ni; 60 Cu	Rezistoare electrice
	2. A. *cu proprietăți magnetice*	
Permalloy	70 Ni; 5Mo; 0,5 Mn+Si; rest Fe	Permeabilitate magnetică mare
Supermalloy	75,5 Ni; 20,8 Fe; 3,7 Mo	Au cea mai mare permeabilitate magnetică
Alni 22—28	21,5—28 Ni; 10—11Al; 4,5—5 Cu	Au energii magnetice superioare. Magneți permanenți. Cea mai bună stabilitate termică
Alnico 12—32	15—17 Ni; 8—10 Al; 12—32 Co; 3—6 Cu; 0—5 Ti	Au caracteristici magnetice optime
Cunife	50—60 Cu; 20 Ni; (2,5 Co); rest Fe	Cel mai ductil material magnetic dur
Cunico	35—50 Cu; 21—21 Ni; 29—41 Co	Cîmp coercitiv mare, inducție remanentă mică
	3. A. *rezistente la coroziune*	
Monel K	63—70 Ni; 2 Fe; 1 Si; 1 Mn; 0,25 C; rest Cu	Supape pompe, arcuri, nemagnetic
Monel S	62—68 Ni; 3 Fe; 3—5 Si; 0,5—1,5 Mn; 0,25 C; rest Cu	Scaune supape, piese turbine, nemagnetic
Hastelloy A	20—22 Mo; 18—20 Fe; 3 Mn; 1 Si; 0,12 C; rest Ni	Rezistent la HCl pînă la 70°C și la soluții 50 % H_2SO_4
Hastelloy B	26—30 Mo; 4—7 Fe; 3 Mn; 1Si; 1Cr; 0,12 C; restNi	Rezistent la HCl pînă la p.f. și la acizi neoxidanți pînă la 760°C
Hastelloy C	16—70 Mo; 4,5—7 Fe; 1 Mn; 1 Si; 15,5—17,5 Cr; 0,12 C	Rezistent la Cl_2 umed, hipoclorit, HNO_3, H_3PO_4, apă de mare, acid acetic, formic etc.
Hastelloy D	8,5—10 Si; 3,6—6,5 Cu; 0,8—1,25 Mn; 1 Co; 1 Fe; 0,12 C; rest Ni	Rezistent la soluții calde de H_2SO_4 în orice concentrație pînă la 70°C
Hastelloy F	44—47 Ni; 21—23 Cr; 0,05 C; rest Fe	Rezistent la baze, acizi, medii oxidoreducătoare
	4. A. *cu dilatare termică foarte mică*	
Invar	35—37 Ni; 0,3 C; rest Fe	Instrumente de măsurat
Elinvar	35—37 Ni; 8—12 Cr; 0,1—0,3C; rest Fe	Resorturi, arcuri ceasornice
Kovar	20—30 Ni; 20—40 Co; rest Fe	Coeficient de dilatare mare
	5. A. *refractare și rezistente la temperaturi înalte*	
HN-77-T Iu	10—22 Cr; 4 Fe; 2,3—2,7 Ti; 0,55—0,95 Al; 0,6 Si; 0,40 Mn; 0,06 C; 0,01 Ce; rest Ni	Palete, discuri turbine cu gaze (pînă la 750°C)
HN—70—VMTIu	13—16 Cr; 5 Fe; 1,8—2,3 Ti; 1,7—2,3 Al; 0,6 Si; 0,5 Mn; 0,02 C; 0,02 Ce; 5—8 W; 2—4 Mo; 0,5 V; rest Ni	Palete motoare turbine cu gaz (800—850°C)
HN-70 V	23,5—26,5 Cr, 4 Fe; 0,3—0,7 Ti; 0,5 Al; 0,8 Si; 0,5 Mn; 0,1 C; 13—16 W; rest Ni	Motoare cu reacție (camere de ardere)

— *A. de staniu, plumb și stibiu.* Aceste elemente au mare capacitate de a forma a. pentru topirea moale, a. antifricțiune pentru lagăre (cuzinеți), a. ușor fuzibile și a. tipografice. Totodată, staniul este componentul principal de aliere în marea grupă formată din a. pe bază de cupru, cunoscute sub denumirea de *bronzuri* cu staniu, utilizate la turnarea de robinete și piese fasonate care lucrează sub frecare, precum și la obținerea de semifabricate (sîrme, bare, benzi) prin prelu-

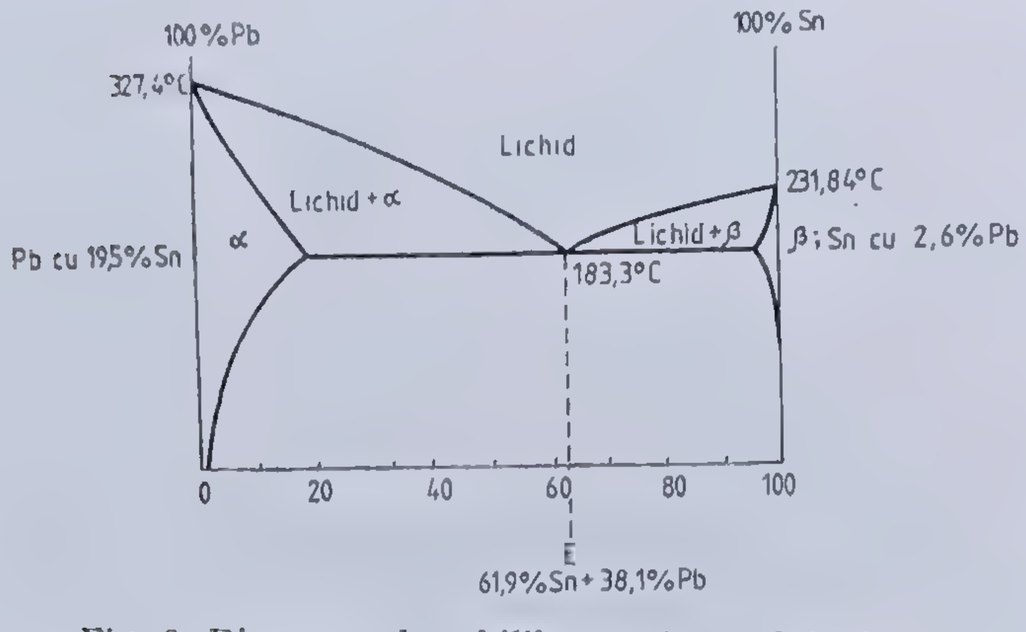


Fig. 6. Diagrama de echilibru a sistemului Pb-Sn.

crare sub presiune. V. *Bronzuri.* Staniul se mai introduce în cantități pînă la 1,0% drept adaos de aliere la unele alame pentru a le mări rezistența la coroziune. **A.** de staniu cu plumb și stibiu se mai utilizează și pentru decoruri, diferite robinete și pentru monezi. De asemenea, stibiul se mai folosește sub formă de **a.** cu plumbul, la fabricarea plăcilor de acumulatori și a țevilor de plumb folosite la protecția prin învelire a cablurilor. **A.** *pentru lipirea moale* sînt pe bază de plumb-staniu cu 90% Sn și se topesc la 210—250°C. Ele formează un eutectic cu 19,5% Sn, cu p.t. 183,3°C (fig. 6) și servesc la lipirea Pb, Cu, Zn, alamei, tablei cositorite și la lipituri în electronică. Alte mărci de **a.** de lipit conțin și 18—40% stibiu; Pb—Sn—Sb.

— *A. antifricțiune pentru lagăre,* denumite *babbit,* după compoziție se pot clasifica în mai multe subgrupe (tabelul 9). Cele mai bune rezultate se obțin cu ajutorul **a.** babbit avînd ca bază Sn—Sb cu 10—12% Sb și adaos de 5,5—6,5% Cu. Alte grupe au ca bază sistemul Sb—Sn—Pb cu 0,7—2% Cu sau cu 1,5—3% Cu + 1,25—2,25% Cd. Alteori se folosesc babbite Pb—Sb cu pînă la 0,25% Sb cu 0,75—1,1% Ca și 0,65—0,95% Na. Practica arată că prin înlocuirea parțială a staniului cu plumb se obțin compoziții de lagăre inferioare. Adaosul de cupru, întocmai ca în cazul babbitelor cu staniu, ridică duritatea **a.** și influențează favorabil calitatea lui. Tot pentru îmbunătățirea proprietăților de antifricțiune, se adaugă acestor **a.** elemente ca: As, Cd, Ni, P și altele. Compozițiile cu bază de plumb se aliază cu mici cantități de elemente alcalino-pămîntoase, cum ar fi: calciul, bariul și altele, iar pentru a le mări duritatea li se mai adaugă și cîteva zecimi de procent de sodiu. În ultimul timp au căpătat o deosebită însemnătate tehnică **a.**: Al—Cu, Al—Ni, Al—Fe, Al—Si, precum și cele pe bază de zinc și cadmiu cu adaosuri de Al, Cu, Ni, Mg etc. și argintul curat (pentru motoare puternice de avioane). Ele sînt ușoare și se disting prin rezistență mare și capacitate de a rezista la solicitări, precum și prin tendința redusă de autoîncălzire în timpul lucrului. *A. ușor fuzibile,* utilizate ca siguranțe de protecție, în special contra incendiilor, au la bază sistemul Sn—Bi cu conținut de plumb sau cadmiu, în alte cazuri, sistemul Sn—Bi—Pb cu adaos de cadmiu sau mercur. Ultimele sînt cunoscute sub denumirea de **a.** *Wood* sau *Lipowitz.* **A.** *tipografice* pentru caractere de litere au la bază **a.** de tip Pb—Sn—Sb, uneori cu 1,5% Bi care mărește fluiditatea lor în stare lichidă și durata de serviciu.

— *A. cu titan.* Se cunosc numeroase **a.** pe care le formează titanul cu elementele: Be, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, C, As, Sb, Bi, Te, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt și lantanoidele. Dintre acestea, sistemele binare Cr—βTi, Mo—βTi, Nb—βTi, Ta—βTi, γU—βTi, V—βTi, βTi—βZr, αTi—αZr, și βTi—γU aparțin soluțiilor solide continue. Odată cu dezvoltarea zborurilor supersonice, a industriei nucleare și chimice, titanul și **a.** sale au devenit indispensabile pentru tehnica modernă. Aceasta se datorește caracteristicilor mecanice superioare, rezistență la temperaturi înalte, greutăți specifice reduse, stabilități înalte la coroziune și multiple posibilități de prelucrare plastică și termică. Posedînd două forme alotropice: una α-hexagonal compactă, stabilă pînă la 882°C și alta β-cubică cu volum centrat, stabilă peste 882°C, elementele de aliere pot fi clasificate în patru grupe, după cum modifică temperatura transformării α—β. Astfel, elementele complet solubile în α și β, cum este zirconiul, coboară punctul de transformare, iar unele, parțial solubile în α și complet solubile în β, cum sînt Mo, Nb, V, coboară puternic punctul de transformare. Elementele puțin solubile în α, limitat solubile în β, cum sînt Cr, Fe și Mn, formează eutectice de tipul perlitei și invers, cele puțin solubile în α și parțial solubile în β (Al, Sn, O, N, C) ridică punctul de transformare. În general, capacitatea titanului de a reține elementele de aliere în soluția α-suprasaturată este limitată: 6,5% Mn, 4% Fe, 8% Cr, 7% Co, 8% Ni și 13% Cu. În prezent, titanul este un component valoros al oțelurilor carbon, al oțelurilor inoxidabile al **a.** supradure și al **a.** neferoase, cum sînt: bronzurile de aluminiu, alamele speciale de mare rezistență, **a.** complexe de aluminiu și magneziu etc. în care se introduc în cantități de 0,1—0,6% pentru a le dezoxida și ameliora proprietățile mecanice. Prezența lui în **a.** îmbunătățește și proprietățile anticorozive. Introducînd pînă la 0,8% Ti în oțelurile speciale, acestea devin mai dure, își mărește refractaritatea și rezistența la uzură prin frecare. **A.** Ti—W cu 12% Ti, 5,4—8% C și 5,5—11% Co, denumite *widia,* prezintă o mare rezistență, fiind utilizate în metaloceramică, la tăierea oțelurilor. Titanul mărește, de asemenea, duritatea și rezistența la uzură a fontelor și oțelurilor carbon. Dintre **a.** cu fierul, cele mai utilizate sînt *ferotitanul* cu 45% Ti și fero-silico-titanul, renumite prin duritate și rezistență.

— *A. de uraniu.* Uraniul formează o serie de **a.** cu metalele, dintre care cele mai importante sînt **a.**: U—Al, U—Zr, U—Fe, U—Cr, U—V, U—Mg, U—Na, U—Bi, U—Pb—Bi. Acestea au importanță deosebită în construcția reactoarelor nucleare, datorită proprietăților lor termice și mecanice superioare celor ale uraniului pur. Aluminiul (sub 30%) îmbunătățește calitățile mecanice ale uraniului, iar peste 30% îl face sfărîmicios. Cromul și zirconiul măresc alungirea specifică și rezistența la întindere a uraniului. Unele metale, cum sînt: Ti, Zr, Hf și Nb, aliate cu uraniul îi mărește considerabil rezistența la coroziune, iar **a.** cu bismutul au p.t. atît de coborîte, că devin lichide la temperaturi joase, putînd fi pompate în reactor. Dintre toate **a.** uraniului cu metalele, cele mai întrebuințate în construcția reactoarelor de mică putere sînt **a.** U—Al, care se pot lamina la rece sau la cald. Pentru împiedicarea coroziunii, ele se placează cu alumină.

— *A. cu vanadiu.* Vanadiul formează numeroase **a.** binare cu Fe, Cr, Ni, Mn, Ti, Zr, Ge, Mo, W, Ca, Al, Zn, Be, Mg, Ag, Hg, C, Si, N, B, P etc., dintre care cel mai important este *ferovanadiul.* În principal, vanadiul se utilizează ca adaos (0,10—0,15%) în oțelurile de construcție aliate cu crom, nichel sau mangan, în oțelurile de scule slab aliate (0,16—0,65%) și în oțelurile de tăiere rapidă (0,5—2,5%). Oțelurile cu 0,25—0,5% V se folosesc la fabricarea unor piese importante, de exemplu: arborii cotiți ai motoarelor cu ardere internă, arcurile de supape etc. Vanadiul se utilizează în oțelurile destinate aparaturii din industria chimică, pentru a le mări rezistența la coroziune și este un component important al unor **a.** utilizate ca magneți permanenți: de tip *vicalloy*

Tabelul 9

Aliaje de staniu, plumb și stibiu

Denumirea	Compoziția, %	Caracteristici și întrebuințări
1. *A. antifricțiune pentru lagăre*		
Babbit (B83) (Sb—Sn—Cu)	10—12 Sb; 5,5—6,5 Cu; rest Sn	Cea mai bună compoziție pentru lagăre mașini foarte încărcate
Babbit (BT) și (B16) (Sb—Sn—Pb—Cu)	14—16 Sb; 9—11 Sn; 0,7—1,1 Cu; 0,05—0,2 Te; rest Pb	Cuzineți tractoare, automobile
	15—17Sb; 15—17 Sn; 1,5—2Cu; rest Pb	Cuzineți mașini încărcate mijlociu
Babbit (BN) și (B6) (Sb—Sn—Pb—Cu—Cd)	13—15 Sb; 9—11 Sn; 1,5—2Cu; 1,25—1,75 Cd; 0,75 Ni; 0,5—0,9 As, rest Pb	Cuzineți mașini încărcate mijlociu
	14—16 Sb; 5—6 Sn; 2,5—3 Cu; 1,75—2,25 Cd; 0,6—1 As; rest Pb	Cuzineți mașini slab încărcate
Babbit (BK)	0,25 Sb; 0,75—1,1 Ca; 0,65—0,95 Na; rest Pb	Cuzineți cu presiune specifică 200 kg/cm²
2. *A. ușor fuzibile*		
Metal Wood	50 Bi; 25 Pb; 12,5 Sn; 12,5 Cd	p.t. 60°C
Metal Lipowitz	50 Bi, 26,7 Pb, 13,3 Sn; 10 Cd	p.t. 70°C
Metal rose	50 Bi; 25 Pb; 25 Sn	p.t. 94°C
Metal Newton	53 Bi; 26 Sn; 21 Cd	p.t. 103°C
3. *A. diferite*		
Metal litere	0—22 Sn; 55—80 Pb, 12—26 Sb	Tipografie
Plumb tare	75—94 Pb; 6—25 Sb	Tipografie
Staniu sudabil	25—90 Sn; 75—10 Pb	Lipirea moale
Metal monezi	15 Sb; 78 Pb; 5 Sn; 2 Cu	

(0,5% V; 52% Co, rest Fe), *remendur* (52% Co; 3,5% V; 0,5% Mn, rest Fe).

— A. *cu wolfram.* În prezent se cunosc numeroase a. de wolfram, constituite în principal din compuși intermetalici, cu excepția Cr—W și Mo—W (soluții solide), cu următoarele elemente: Be, B, Al, C, Si, Pb, Tl, Zr, Hf, N, P, As, Sb, Bi, V, Ta, S, Se, Cr, Mo, U, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Zn, Hg etc. Cel mai important a. binar este *ferowolframul* (până la 80% W rest Fe). Wolframul este un element de aliere foarte apreciat al oțelurilor, cărora le conferă proprietatea de a-și menține rezistența mecanică și duritatea la temperaturi relativ înalte. Din această cauză astfel de a. se utilizează la fabricarea cuțitelor de tăiat metale, la viteze mari, iar cele cu 1—2% W, la elaborarea oțelurilor de construcții. De asemenea se introduce 1,75—3% W în oțelurile refractare de crom-nichel cu siliciu și molibden. Oțelurile cu 5—6,5% W se utilizează la obținerea magneților permanenți cu secțiuni mari și caracteristici magnetice acceptabile. Printre cele mai importante a. de wolfram se numără cele metaloceramice, denumite stelliți pe bază de carbură de wolfram, cobalt și crom, 40—50% Co și 15—35% Cr, care au o importanță excepțională, fiind extrem de dure, cu aplicații în foraj, la fabricarea sculelor așchietoare, a fibrelor (la tragerea sîrmelor) etc. (tabelul 10). Acestei grupe îi aparțin și a. denumite *widia* (5,5—11% Co; 5,4—8% C; 0,7 sau 12% Ti, rest W).

— *A. de zinc.* Zincul formează numeroase a. binare cu elementele: Al, Cu, Sn, Mg, Ca, Ni, Pb, Cd, Fe, Mn, Sb, Bi, Ag, Hg, Au, Pd, Pt, W, Tl, Hg, Si, La, Ce, Li, Na, Rb, Cs etc. Dintre acestea se remarcă a. cupru-zinc (v. *Alame*) și a. cupru-zinc-nichel, v. a. *de nichel.* După utilizare, a. pe bază de zinc se împart în: a. de lagăre, de lipire și de turnare sub presiune. Dintre a. *de lagăre* cele mai cunoscute sînt a. Zn—Al—Cu, uneori cu 1,1—6,5% Pb sau 1,5—1,6% Sb. Se cunosc, de asemenea, compoziții pentru lagăre de

Tabelul 10

Aliaje de wolfram

Denumirea	Compoziția, %	Caracteristici, întrebuințări
Stellit	5—25 W; 40—50 Co; 13—35 Cr; 15—3 C	Scule așchietoare
Widia	69—88,4 W; 5,5—11 Co; 5,4—8 C; 0,7—12 Ti	Cuțite de strung, filiere
Miramant	55 W; 20 Mo; 15 Ta; rest Fe	Cuțite de strung
Arbit	92 W; 4—5 C; 3 Cr; rest Fe	Cuțite de strung
Boriuin	94 W; 4 C; rest Fe	Cuțite de strung
Feromangan	Pînă la 80 W; rest Fe	Adaos pentru oțel

tipul: 5,5—8% Cu; 10—14,5% Sb; rest Zn sau 7,7% Sb; 15,38% Pb; rest Zn sau 5% Sb; 47,5% Cd; rest Zn. **A.** de zinc întrebuințate pentru lipit sînt de compoziție: 55% Sn; 25% Zn; 20% Cd sau 63% Sn; 33% Zn; 1% Al. Pentru lipirea aluminiului se folosesc **a.** Zn—Al cu 5—18% Al și **a.** Zn—Al—Cu cu 4—12% Al, 2—8% Cu. Pentru turnarea sub presiune se folosesc **a.** de compoziție: Zn—Sn—Cu cu 5—25% Sn și 3—4% Cu sau Zn—Al—Cu cu 2,5—5% Al și 2,5—4% Cu. **A.** pe bază de zinc se folosesc la confecționarea monedelor: 1,2% Pb; 0,1% Cd; 0,1% Al; 0,01% Mg; rest Zn, dure și rezistente la coroziune.

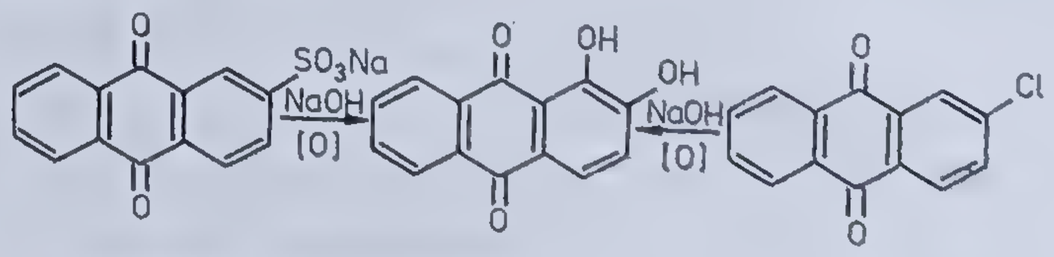
—*A. cu zirconiu.* Zirconiul formează **a.** cu: Mg, Al, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Au, Cd, Ti, Hf, Th, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ni, C, Si, P, N, B etc., dintre care soluții solide continue se întîlnesc numai la sistemele binare Hf—αZr, Nb—βZr, βTh—βZr, βTi—βZr, αTi—αZr. Zirconiul deși are puține **a.** proprii, cu utilizare practică, se folosește în cantități mici ca adaos al **a.**, cărora le ameliorează proprietățile. Un adaos de numai 0,08—0,1% Zr mărește rezistența la compresiune și plasticitatea oțelurilor de construcție, iar un adaos de 1—10% Zr mărește rezistența la uzură a oțelurilor de tăiere rapidă cu crom și wolfram. Oțelurile pentru blindaje, cu mare rezistență și bună sudabilitate, conțin 0,35% Zr și 3% Ni. Zirconiul are influență favorabilă și asupra **a.** metalelor neferoase. Bronzurile și alamele cu 12,5—35% Zr devin mai dure, mai rezistente mecanic și la coroziune. **A.** de tipul Fe—Al—Ti—Zr cu 65% Zr și cele de Si—Ni—Zr cu 2,7% Zr sînt rezistente la acțiunea acizilor clorhidric și sulfuric, iar cele de aur cu 3% Zr se utilizează la fabricarea contactelor electrice.

Bibl.: Dobrescu, L., *Tehnica reactoarelor nucleare*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1960; Cedighian, G., *Materiale magnetice*, Ed. Tehnică, București, 1974; Slavinski, M. P., *Proprietățile fizico-chimice ale elementelor*, Ed. Tehnică, București, 1955 (trad. din limba rusă); Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Ripan, R., Ceteanu, I., *Chimia metalelor*, II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969; Gâdea, Suzana, *Manualul inginerului metalurg*, 1978; Cașcenko, G. A., *Bazele metalurgiei fizice*, Ed. Tehnică, București, 1952 (trad. din limba rusă).

ALIAJE POLIMERICE v. **POLIMERI MODIFICAȚI.**

ALILIC, ALCOOL ~ (3-propen-1-ol, 3-hidroxipropenă, vinilcarbinol), $CH_2=CH-CH_2OH$, masa mol. 58,078, lichid incolor, mobil, cu miros pătrunzător, numele derivă din latinescul *allium*=usturoi, p.t. —129°C, p.f. 96,9°C, d_4^{20} 0,8520, n_D^{20} 1,4133. Miscibil cu apa, formează un azeotrop cu apa cu p.f. 88,89°C, care conține 72,3% alcool alilic. Compusul este toxic, iritant pentru ochi, nas și gît și se resoarbe prin piele. Se fabrică din propenă prin clorurare la cca 500°C, urmată de hidroliza clorurii de alil. Se poate obține în laborator prin distilarea glicerolului cu acid formic. Prin tratarea propenoxdului cu vapori de apă în exces în prezență de fosfat de litiu la 280°C se formează ca produs principal alcool alilic.
Alcoolul alilic prezintă atît reacțiile caracteristice ale compușilor nesaturați, participînd în reacții de adiție, cît și reacțiile uzuale ale alcoolilor primari, cu particularitatea că gruparea hidroxil este puternic activată de prezența dublei legături și participă cu multă ușurință în reacții de substituție, formînd ușor cationul alil.
Alcoolul alilic se utilizează, în special sub formă de esteri, ca monomer la prepararea unor compuși macromoleculari. Alcoolul alilic se mai utilizează ca intermediar în sinteza organică pentru prepararea unor medicamente (barbiturat de alil) sau a unor substanțe odorante (capronatul de alil pentru mirosul de ananas). Alcoolul alilic poate fi o materie primă pentru sinteza glicerolului prin adiția de acid hipocloros urmată de hidroliza clorhidrinei.

ALIZARINĂ, $C_{14}H_8O_4$, 1,2-dihidroxiantrachinonă, masa mol. 240,22, cristale aciculare roșii-portocalii cu p.t. 290°C, p.f. 430°C (cu sublimare), insolubilă în apă, solubilă la cald în alcool metilic, benzen, piridină. În natură se găsește sub forma unui glicozid în rădăcinile unor plante (roiba, garanța) din care se extrăgea încă din antichitate.
Graebe și Libermann au sintetizat-o în 1869, prin fuziunea alcalină a 1,2-dibromoantrachinonei. În prezent **a.** se obține prin fuziunea alcalină oxidantă a sării de sodiu a acidului antrachinon-2-sulfonic la 200°C și 10 at sau în mod similar la 235°C din 2-cloroantrachinonă. Drept oxidant se folosește KNO_3:



Prin diluarea masei alcaline cu apă și acidulare precipită **a. A.** formează cu metalele lacuri colorate: cu aluminiu—roșu (roșu turcesc), cu cromul—violet, cu fierul—negru violet. Lacul cu aluminiu se folosește la prepararea cernelurilor tipografice. În vopsitoria textilă nu se mai folosește deoarece tehnica de vopsire este greoaie și costisitoare. Prin nitrarea **a.** se obține 3-nitroalizarina iar prin sulfonare acidul alizarin-3-sulfonic, un colorant roșu acid care vopsește lîna și mătasea. La oxidare **a.** se transformă în 1,2,4-trihidroxiantrachinonă (purpurina).

Bibl.: Reichel, J., *Tehnologia coloranților antrachinonici*, Ed. Academiei R.P.R., București, 1962, pp. 121—136.

ALOTROPIE, proprietate a unor elemente chimice de a forma două sau mai multe substanțe simple; definită și ca proprietate a elementelor de a apărea în două sau mai multe forme diferite. Uneori este confundată cu polimorfismul, dar

nu se reduce numai la atît. Formele alotrope diferă prin proprietăţile fizice (densitate, puncte de topire, fierbere, culoare, conductibilitate termică şi electrică), precum şi prin proprietăţile chimice (reactivitate, solubilitate în diverşi reactivi chimici). **A.** este determinată de mai mulţi factori: 1) formarea unor molecule cu număr diferit de atomi (oxigen O_2 şi ozon O_3); 2) modificaţii cristaline diferite (caz particular al polimorfismului). În ambele cazuri, **a.** este rezultatul unor deosebiri structurale, constînd în modalităţi diferite de aşezare reciprocă şi de legare a atomilor. Printre cele mai cunoscute exemple de **a.** se pot cita următoarele: *sulful* — care formează molecule cielice compuse din 6, 7, 8, 10, 12 atomi sau molecule polimere, cu număr mare dar variabil de atomi în catenă (sulf plastic); *fosforul* — care formează molecule tetraatomice P_4 (fosfor alb) şi molecule polimere (fosfor roşu, fosfor negru); *carbonul* — care formează structuri polimere bidimensionale (grafit) şi tridimensionale (diamant). O importanţă deosebită prezintă **a.** în cazul metalelor. Se cunoaşte staniu metalic (cu reţea metalică) şi staniu gri (cu reţea de tipul diamantului). Unele metale prezintă mai multe stări alotropice (forme cristaline polimorfe): uraniul 3, manganul 4, plutoniul 6. Stările alotropice se pot transforma reciproc. Transformarea are loc într-un singur sens dacă una dintre forme are o energie liberă mai ridicată şi este metastabilă; în cele mai multe cazuri (mai ales la metale), transformările sînt reversibile. Un exemplu de utilizare practică a transformărilor alotrope îl constituie prelucrarea metalelor, mai ales dacă se ţine cont de posibilitatea de a modifica stabilitatea şi proprietăţile unor forme alotrope prin adăugarea unor mici cantităţi din alte elemente (alierea metalelor, v. şi *Aliaje*). Astfel, metale greu de prelucrat într-o stare alotropică se pot transforma în forme alotrope metastabile care, după prelucrare, prin tratamente termice adecvate, pot fi readuse în forma alotropică stabilă. În alte cazuri, trebuie evitată formarea unor stări alotrope nedorite; de ex. staniul gri este sfărîmicios şi are proprietăţi mecanice slabe, ducînd la deteriorarea rapidă a obiectelor din acest metal. Pentru exemple de **a.** şi detalii structurale v. *Fosfor, Sulf, Carbon.*

Bibl.: Addison, W. E., *The Allotropy of Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1964.

ALUMINAT DE COBALT v. ALBASTRU DE COBALT.

ALUMINAŢI, oxizi micşti ai aluminiului cu alte metale, impropriu numiţi uneori „săruri" ale unor acizi aluminici ipotetici. Datorită caracterului amfoter al hidroxidului de aluminiu care se dizolvă în alcalii, în soluţii apoase se formează aluminaţi complecşi, care conţin anionii $[Al(OH)_4]^-$, $[Al(OH)_5]^{2-}$ şi $[Al(OH)_6]^{3-}$ sau $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^{1-}$; prin evaporarea soluţiilor rezultă **a.** hidrataţi, de compoziţie variabilă, de tipul hidroxoaluminaţilor, ca: $Ba[Al(OH)_5]$, $Ca_3[Al(OH)_6]_2$ sau $K[Al(OH)_4]$. Prin topirea oxizilor metalelor cu oxid de aluminiu se obţin **a.** anhidri, de exemplu M^IAlO_2. În natură se întîlnesc **a.** ai metalelor divalente, care formează minerale din clasa *spinelilor*, de tipul $M^{II}Al_2O_4$ (M^{II} = Ca, Mg, Zn, Be, Co, Ni, Fe, Mn), cu reţea cristalină specifică. Se pot cita ca exemple spinelii octaedrici ($MgAl_2O_4$ *spinel nobil*, $ZnAl_2O_4$ *spinel de zinc*) şi spinelii rombici ($BeAl_2O_4$ *crisoberil*). În procesul de fabricare a aluminei, **a.** de sodiu intervine ca intermediar; acesta se foloseşte şi în industria hîrtiei, textilă, pentru purificarea apei.

ALUMINĂ, Al_2O_3, masa mol. 101,94 există în două modificaţii cristaline: α şi γ. *Corindonul*, α-Al_2O_3, cristale romboedrice, incolore sau pulbere albă cristalină, p.t. 2 050°C, p.f. 2 250°C, *d* 4,00, se remarcă prin duritate mare (9 în scara Mohs), inert chimic, reacţionează numai prin topire cu $KHSO_4$ sau NaOH. Corindonul natural se prezintă sub formă de cristale romboedrice, incolore sau slab gălbui. Impurificat cu diferiţi oxizi metalici, formează varietăţi colorate avînd caracter de pietre preţioase: *safir* (albastru), *rubin* (roşu), *topaz* (galben), *smarald* (verde), *leucosafir* (incolor). Cristalizează într-o reţea tridimensională cu simetrie romboedrică, în cadrul căreia oxigenul formează o reţea hexagonală compactă, iar atomii de aluminiu ocupă 2/3 din golurile octaedrice. Prin aceasta, fiecare atom de aluminiu este înconjurat octaedric de şase atomi de oxigen, iar fiecare atom de oxigen este înconjurat de patru atomi de aluminiu. Reţeaua este prototip şi pentru alte combinaţii şi se caracterizează prin existenţa unor legături covalente puternice, care-i conferă mare duritate şi explică imposibilitatea de-a avea o structură stratificată. **A.** constituie materia primă din care se extrage, prin electroliză din topitură în amestec cu criolita, aluminiul metalic. Topită în cuptoare electrice, în amestec cu oxizi metalici, formează varietăţi de corindon sintetic (pietre preţioase), utilizate datorită durităţii lor la confecţionarea de lagăre pentru ceasornice şi alte mecanisme fine. γ-Alumina, cristale cubice incolore sau pulbere albă cristalină, *d* 3,5 peste 1 000°C se transformă în corindon, insolubilă în apă, acizi şi baze. Se utilizează în procesele de deshidratare, decolorare, în cromatografie şi în cataliza unor reacţii din chimia organică. Se obţin prin deshidratarea hidroxidului de aluminiu sau a böehmitului, α-AlO(OH), la cca 450°C.

Obţinerea aluminei pure. Din lipsa unor zăcăminte suficient de mari de oxid de aluminiu pur, acesta se extrage pe cale chimică din bauxite sau din aluminosilicaţi, prin procedee umede alcaline sau uscate. Industrial, se practică mai ales *procedeul umed Bayer.* Bauxitele sfărîmate se precalcinează în cuptoare tubulare spre a fi uscate şi distruse substanţele organice, apoi se calcinează la 450°C. Produsul rezultat se macină umed şi se agită cîteva ore cu leşia de dezagregare al cărui raport caustic $Na_2O : Al_2O_3$ trebuie să fie 1,8 : 1. Operaţia se realizează în autoclave încălzite cu abur la o temperatură de 160—170°C şi presiune de 7—8 atm, timp de 6—8 ore, sub agitare continuă. Randamentul în hidroxoaluminat este de 85—95% şi el depinde de conţinutul de silice, care consumă parţial hidroxidul alcalin,

$$AlO(OH) + NaOH + 3\ H_2O \rightleftharpoons Na\ [Al(OH)_4(H_2O)_2]$$

$$AlO(OH) + SiO_2 + NaOH \rightleftharpoons Na[AlSiO_4] + H_2O$$

După dezagregare, pulpa se diluează cu apă în vederea precipitării hidroxidului de aluminiu (fig. 1). Pentru separarea com-

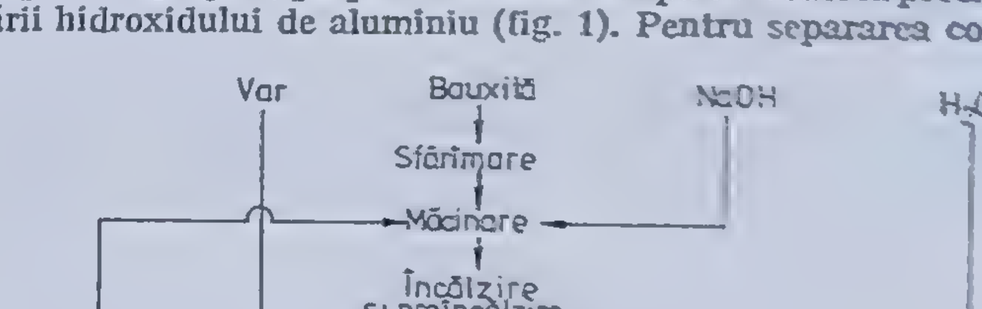


Fig. 1. Schema tehnologiei Bayer.

ponenților insolubili din bauxită și limpezirea leșiei, se trece în vasele de îngroșare și spălare în contra-curent, cînd șlamul roșu (cca 70% Fe_2O_3) se pompează la haldă. Din vasele de îngroșare, deversatul se trece prin filtre, se răcește la 70°C în schimbătoare de căldură și apoi în vasele de descompunere, unde se diluează cu apă pînă la *d* 1,16. Se adaugă hidroxid de aluminiu din șarja anterioară pentru însămînțare și se agită timp de 100 ore la 60°C, cînd se separă hidroxidul de aluminiu :

$$Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + NaOH + 3\,H_2O$$

conținut de fier și siliciu, care consumă din carbonatul de sodiu :

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\ NaAlO_2 + CO_2$$

Pentru solubilizarea aluminatului de sodiu, aglomeratul sinterizat este supus caustificării (dizolvării) prin tratare cu apă și soluții de carbonat de sodiu 1 *M*, timp de 30 min. la temperatura de 80°C. După îndepărtarea nămolului roșu (15—35% Al_2O_3, 3—5% Na_2O, 30—50% Fe_2O_3, 6—15% SiO_2, 1—4% TiO_2, 5—15% CeO, 1—5% alte impurități,

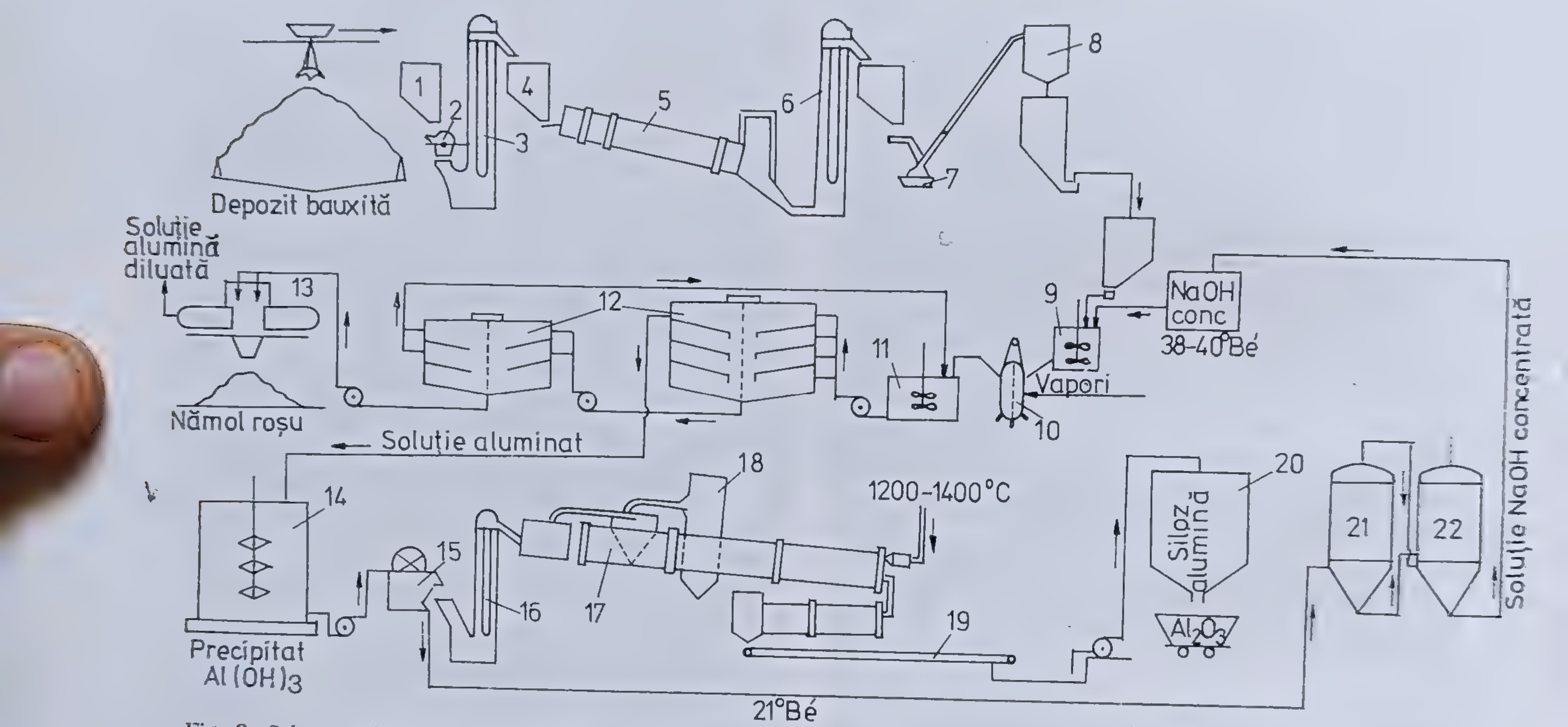


Fig. 2. Schema tehnologică pentru obținerea aluminei din bauxită (metoda umedă Bayer) : 1 — siloz ; 2 — concasor ; 3, 6, 16 — elevator ; 4 — siloz bauxită praf ; 5 — moară ; 7 — aspirator ; 8 — siloz bauxită măcinată ; 9 — amestecător ; 10 — autoclavă ; 11 — rezervor pentru diluare ; 12 — decantor ; 13 — filtru ; 14 — vas de precipitare ; 15 — filtru rotativ ; 17 — cuptor rotativ ; 18 — filtru electric ; 19 — transportor cu bandă ; 20 — siloz alumină calcinată ; 21 — concentratoare pentru soluție de hidroxid.

Hidroxidul de sodiu rezultat în procesul de hidroliză, după concentrare pînă se ajunge la *d* 1,4, reintră în circuit participînd la prelucrarea unei noi șarje de bauxită. Cînd raportul $Na_2O : Al_2O_3$ de la 1,8 : 1 a ajuns la 4 : 1, hidroxidul de aluminiu se separă cu ajutorul filtrelor de vid, iar soluția conținînd 120—140 g/l Na_2O se evaporă și se recirculă urmînd să dezagrege o nouă șarjă de bauxită (fig. 2). Hidroxidul de aluminiu se transformă în α-Al_2O_3 prin calcinare în cuptoare rotative la 1 200—1 300°C. Pentru obținerea unei tone de alumină se consumă 3,0—3,5 t bauxită, 0,25 t soluție NaOH 10%, 12—15 t calcar și 300—320 kWh energie electrică. Randamentul de extragere a aluminei este de peste 90%. În R. S. România, a. se prepară la uzinele de la Oradea și Tulcea. *Procedeul uscat (al sinterizării) Deville* a pierdut din importanța tehnică, însă prezintă interes în combinație cu procedeul Bayer. Amestecuri formate din bauxite brute, calcar ($CaCO_3$) și carbonat de sodiu, măcinate fin, se introduc în cuptoare rotative, tubulare și se prăjesc la 1 100—1 200°C, cînd se formează un aglomerat compus din aluminat de sodiu ($NaAlO_2$) și mici cantități de ferit de sodiu ($NaFeO_2$) și silicat de sodiu (Na_2SiO_3), datorită prezenței unor impurități cu soluțiile obținute se supun desilicierii prin tratare cu hidroxid de calciu, în autoclave la 150—160°C și presiune de 1,5—3 atm. Se filtrează nămolul alb (silicați de aluminiu, calciu și sodiu), iar soluția pură de $Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$ se supune carbonatării prin barbotare de CO_2, procedeu care conduce la descompunerea soluțiilor de aluminat și la separarea hidroxidului de aluminiu :

$$2\,Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + CO_2 \rightleftharpoons 2\,Al(OH)_3 + Na_2CO_3 + 3\,H_2O$$

După filtrare, spălare și uscare, hidroxidul de aluminiu se transformă în α-Al_2O_3 prin calcinare la 1 200—1 300°C. Carbonatul de sodiu rezultat, după concentrare, se reintroduce în circuit pentru prelucrarea unei noi șarje de aglomerat (fig. 3). Pentru obținerea unei tone de a. se consumă 3,5—3,7 t bauxită, 0,45 t Na_2CO_3, 1,1 t calcar și 650 kWh energie electrică. Cerințele sporite de aluminiu au condus la elaborarea unor procedee de obținere a a. pure din materii prime nebauxitice, în special din aluminosilicați (andaluzita, nefelina, leucita, caolinita și argilele. a) Conform procedeelor acide,

materiile prime calcinate la 600—700°C sînt atacate cu acizi minerali (azotic, sulfuric, clorhidric, sulfuros), după care sărurile respective se descompun termic sau se precipită cu ioni OH^-, iar hidroxidul de aluminiu rezultat se calcinează. Dezavantajele acestor procedee constau din: greutăţi de separare a fierului din sărurile de aluminiu, greutăţi în calcinarea sărurilor hidratate de aluminiu şi în coroadarea puternică a instalaţiei. b) Procedeele alcaline se bazează pe sinterizarea în cuptoare rotative la 1 300—1 400°C a unui amestec de materii prime cu piatră de var, fin măcinate. Klincherul rezultat, după răcire, se leşiază cu o soluţie de carbonat de sodiu, apoi se precipită hidroxidul de aluminiu prin barbotare de dioxid de carbon, se filtrează şi se calcinează. Gradul de economicitate este scăzut din cauza consumurilor ridicate de piatră de var şi combustibil. Sin. *corindon, oxid de aluminiu.*

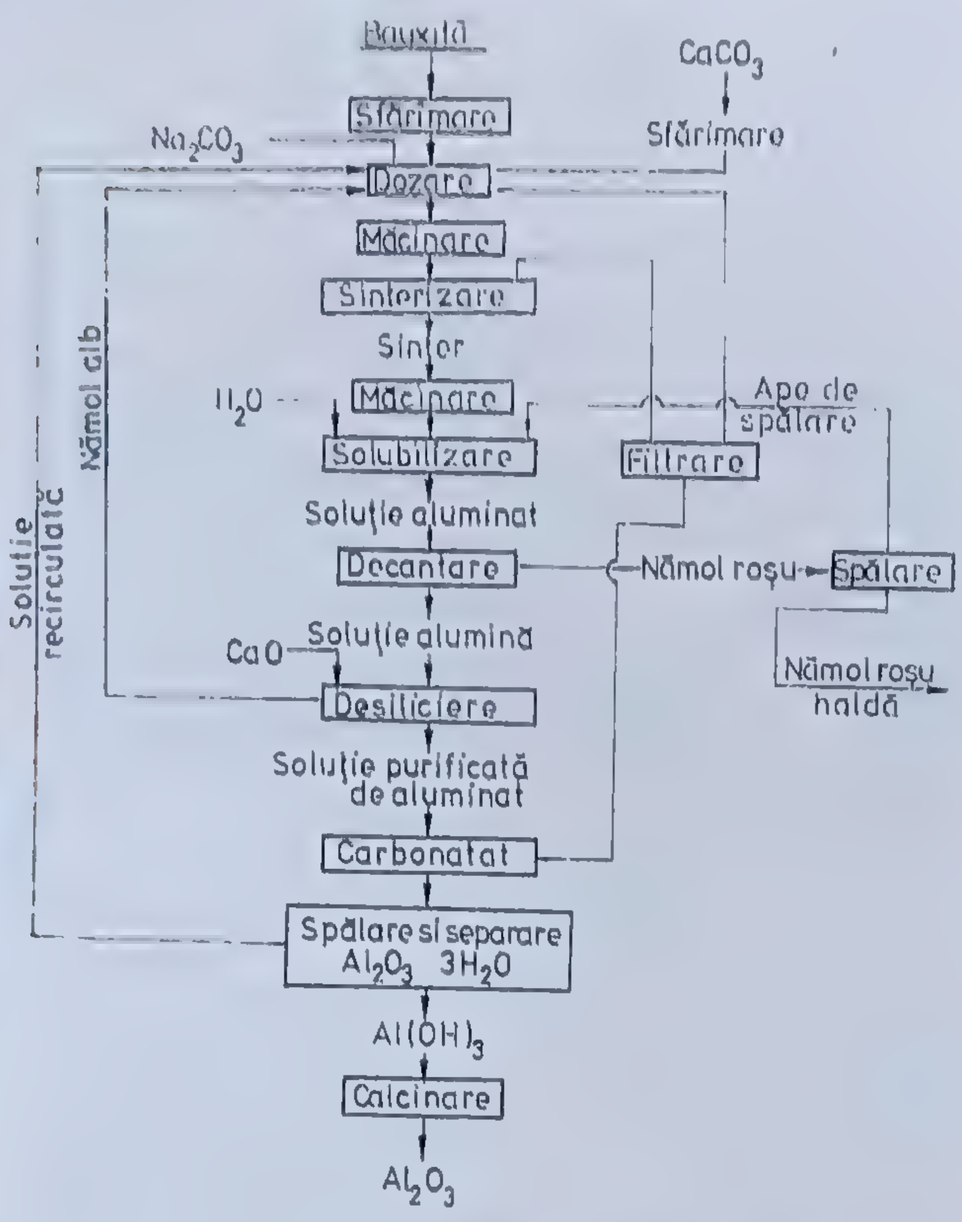


Fig. 3. Schema tehnologiei sinterizării.

Bibl.: Baud, P., *Traité de Chimie Industrielle*, II, Masson et Cie. Editeurs, Paris, 1951; Gâdea, Suzana, *Manualul inginerului metalurg*, I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978; Nicolescu, V., Ababi, V., Kulcsar G., *Tehnologie chimică generală*, vol. I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1960; Spacu, P., Stan, M., Gheorghiu C., Brezeanu, M., *Tratat de chimie anorganică*, vol. III, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.

ALUMINIU, Al, element chimic, metal, din grupa a III-a principală, *Z* 13, *A* 27, structura stratului electronic exterior $3s^2p^1$, starea de oxidare (III). Numele derivă de la cuvîntul latin *alumen* atribuit alaunilor. Cu toate că alaunii au fost cunoscuţi din antichitate, din cauza greutăţilor de extragere, **a.** a pătruns greu în tehnica modernă. În stare metalică a fost obţinut mai întîi sub formă de amalgam de către H. C. Oersted (1825) şi apoi de F. Wöhler (1827), prin reducerea clorurii de **a.** cu potasiu metalic la cald. Este unul din elementele cele mai răspîndite în natură (7,5%), al treilea după oxigen şi siliciu, şi apare sub forma unui singure specii izotopice stabile ^{27}Al (100%). Pe cale artificială s-au sintetizat patru radioizotopi de viaţă scurtă: ^{25}Al ($t_{1/2}$ 7,3 s), $^{26}Al(\beta^+, t_{1/2}$ 6,3 s), $^{28}Al(\beta^-, \gamma, t_{1/2}$ 2,3 min) şi $^{29}Al(\beta^-, t_{1/2}$ 6,7 s). În scoarţa terestră nu se găseşte în stare nativă, ci numai sub formă de compuşi, cei mai importanţi fiind: aluminosilicaţii (v. *Aluminosilicaţi*), corindonul (α-Al_2O_3; v. *Alumină*), bauxitele, spinelii ($M^{II}Al_2O_4$), criolita (Na_3AlF_6) etc. *Proprietăţile sale extrem de valoroase*: densitatea mică, *rezistenţă mare la coroziune*, *evasiabsenţa magnetismului*, *înalta conductibilitate termică şi electrică*, *marea capacitate de a forma aliaje*, *au condus la o dezvoltare în ritm rapid a industriei a.*

Obţinerea **a.** *metalic.* În prezent, toate procedeele folosite în întreaga lume pentru obţinerea industrială a **a.** metalic se bazează pe cele elaborate simultan, în 1866, de către Charles Martin Hall (S.U.A.) şi P.L.T. Héroult (Franţa), de descompunere electrolitică a oxidului pur de **a.** dizolvat în criolită topită la 950—980°C. Industrializarea a început la uzinele „Société Electrométallurgique Française" în 1888. Mecanismul reacţiilor este foarte complex. În principiu se admite că, în stare topită, criolita se comportă ca un amestec de NaF şi $NaAlF_4$, dintre care numai NaF suferă electroliza, conform reacţiilor:

— disocierea criolitului:

$$Na_3AlF_6 \rightleftharpoons NaAlF_4 + 2\,NaF$$

$$NaF \rightarrow Na^+ + F^-$$

— reacţia aluminei cu criolitul:

$$Na_3AlF_6 + Al_2O_3 \rightarrow 3\,Na[AlOF_2]$$

— electroliza propriu-zisă:

$$\text{la anod: } 6F^- - 6\,e^- + 3\,Na[AlOF_2] \rightarrow 3/2\,O_2 + 3\,NaAlF_4$$

$$\text{la catod: } 6\,Na^+ + 6\,e^- + 2\,NaAlF_4 \rightarrow 2\,Al + 8\,NaF$$

Conform mecanismului, la anod în prima fază rezultă fluor care reacţionează cu $Na[AlOF_2]$ degajînd oxigen şi determinînd acumularea de $NaAlF_4$, iar la catod, iniţial, se depune sodiu metalic ce reacţionează imediat cu $NaAlF_4$ eliberînd **a.** metalic şi regenerînd NaF. În celula de electroliză se menţine relativ constantă concentraţia de criolită, în timp ce oxidul de **a.** se consumă în favoarea **a.** metalic. În aceste condiţii, densitatea **a.** fiind mai mare, acesta se depune la fundul electrolizorului, fiind protejat de criolita topită, care împiedică oxidarea lui. Electrolizorul este construit dintr-o cadă de oţel (fig. 1), căptuşită cu material refractar şi blocuri de grafit, care nu şi rolul de catod, iar anodul este format din 12—14 blocuri de cărbune negrafitizat, cu secţiune dreptunghiulară, cu posibilităţi de coborîre în baie şi de schimbare automată,

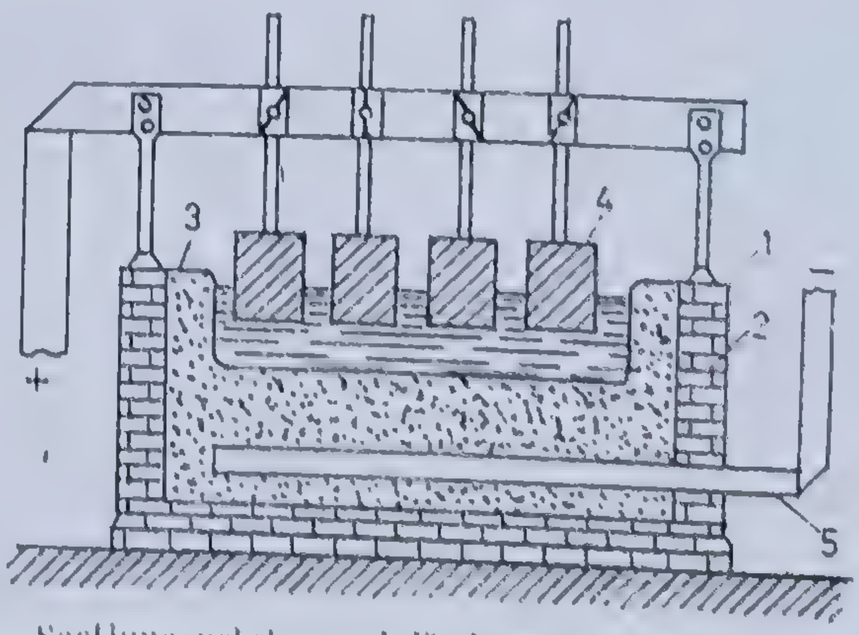


Fig. 1. Secţiune printr-o celulă de electroliză a aluminiului: 1-cuvă; 2-căptuşeală refractară; 3-strat de grafit; 4-anozi de cărbune; 5-catod.

fără întreruperea procesului de electroliză, pe măsură ce sînt consumate de oxigenul ce se degajă la temperatura de funcționare a procesului de electroliză. Periodic, a. electrolitic de puritate 99,7—99,8% Al se evacuează cu ajutorul unui creuzet aspirator. În majoritatea cazurilor, băile industriale folosite sînt de tip cuaternar, cu 75—95% criolită, 1—10% alumină, 2—12% AlF_3, 2—10% CaF_2, la un raport molar $NaF : AlF_3 = 2,2—2,85$. La elaborarea unei tone de a. se consumă 1,9—2 t Al_2O_3, 35—40 kg criolită, 500 kg cărbune anodic și 15 000—18 000 kWh energie electrică. Principalele neajunsuri ale tuturor variantelor folosite la scară mondială constau în consumul mare de energie termică, necesar topirii băii, consumul ridicat de energie electrică și de cărbune anodic. Eliminarea impurităților din a. brut (Fe, Ti, V etc.) se realizează prin rafinare electrolitică, după procedeul numit în trei straturi. Electrolizorul este format dintr-o cuvă de fier, căptușită cu cărămizi refractare în exterior și cu magnezită în interior, partea inferioară fiind acoperită cu un bloc de cărbune. Anodul (stratul inferior) constă din a. pur, aliat cu cupru spre a avea o densitate mai mare (*d* 4); stratul mijlociu este alcătuit din amestecuri de fluoruri: 21% AlF_3, 16% NaF și 60% BaF_2 (*d* 2,8), iar stratul superior (catodul) din a. electrolitic pur (*d* 2,7), în care se cufundă electrozi cilindrici de grafit foarte pur, căptușiți cu foițe de a. pur. Rafinarea se realizează la 750°C, iar consumul de energie electrică este de 18—20 kWh Al. A. de înaltă puritate (99,9996%) se obține și prin topire zonară. Producția mondială de a. se ridică în prezent la peste 15 milioane t/an, fiind de peste două ori mai mare decît cea a cuprului. În R. S. România, a. metalic se obține la Întreprinderea de aluminiu Slatina.

Întrebuințări în tehnică. Datorită proprietăților sale, a. este unul din cele mai importante metale ale tehnicii moderne, cu cele mai largi întrebuințări, practic neexistînd nici o ramură industrială și economică unde să nu se folosească a. sub formă de metal, aliaje sau compuși. În metalurgie, a. și aliajele sale au o mare aplicabilitate în construcția de mașini, motoare, vagoane, cisterne, fiind de neînlocuit în construcții, transporturi, industria aeronautică și navală, în tehnica nucleară, impunîndu-se și ca un material strategic. Dezoxidant în industria fontei și oțelurilor, adaos de aliere a oțelurilor refractare, a. se mai utilizează la sudarea pieselor metalice, la obținerea unor metale și aliaje prin metalotermie. A. metalic pur se folosește ca material de placare sau alitare pentru protecția metalelor sau a unor aliaje, împotriva coroziunii atmosferice, la confecționarea de robinete și utilaje în industria chimică, în industria electronică și electrotehnică (conductori aerieni, instalații electrice, blindaj pentru cablurile electrice, motoare asincrone, redresori, condensatori etc.), la confecționarea vaselor de uz casnic, pentru ambalarea produselor alimentare și farmaceutice, la fabricarea oglinzilor în locul argintului și a oglinzilor reflectoare pentru telescoape. Pulberea de a. se utilizează în vopsele rezistente la temperaturi ridicate, pigment litografic, la acoperirea pieselor și aparatelor metalice, la alcătuirea unor amestecuri explozive, în aluminotermie, iar activat prin amalgamare cu mercur, în calitate de reducător, în chimia organică.

Proprietăți fizice și chimice. A. este un metal alb-argintiu cu aspect asemănător staniului, care își păstrează culoarea și în stare pulverulentă, cu structură cristalină cubică (octaedri regulați cu *a* 0,404 nm). Interesul tehnic pe care-l prezintă a. metalic se datorește în primul rînd greutății sale specifice mici (*d* 2,70), care îl așază în rîndul metalelor ușoare. Este un metal moale, cu duritatea 2,6 (scara Mohs) și 16 (*Brinell*), foarte maleabil și ductil, urmînd imediat după aur și argint, putînd fi prelucrat prin presiune la rece sau la cald după oricare din metodele cunoscute. Prin laminare se pot obține foițe cu grosimea de 0,000638 mm, iar prin trefilare, fire foarte subțiri. Rezistența la rupere este de 800 kg/cm². A. pur se topește la 660°C, iar căldura latentă de topire este 93,96 cal/g. Prin presarea pulberilor de a. la 6 000 kg/cm² și sinterizare se pot obține piese metalice. Fierbe la 2 456°C, valoarea căldurii latente de vaporizare fiind de 2 107—2 305 cal/g. Coeficientul de dilatare la 0°C este $2,208 \cdot 10^{-5}$. Între 0°C și 21°C, dilatarea este dată de relația:

$$L_t = L_0(1 + 22,58\, t + 0,00989\, t^2)10^{-6}$$

Conductibilitatea electrică mare ($32,80 \cdot 10^{-6}$) la 20°C, respectiv 65% din a cuprului, explică întrebuințarea tot mai largă a a. în transportul electricității. Conductibilitatea termică (0,504 cal/cm·s la 18°C), de asemenea, bună (50% din a cuprului) scade odată cu scăderea purității a. și crește într-o oarecare măsură cu temperatura. După valorile conductibilităților termice și electrice se situează imediat după argint, cupru și aur. Vaporii de a. condensați pe plăci de sticlă sau cuarț formează oglinzi, cu mare capacitate de a reflecta lumina. Este un element slab paramagnetic (χ $0,65 \cdot 10^{-6}$), iar în săruri diamagnetic (χ $-6,07 \cdot 10^{-6}$). Formează numeroase aliaje cu elemente nemetalice (B, Si, As) și cu majoritatea metalelor: Cu, Mg, Zn, Mn, Ni, Fe, Cr, Ca, Ti, Ag, W, Sb, Na etc. Cele mai importante sisteme de aliaje comerciale sînt: Al—Cu, Al—Mg, Al—Mn, Al—Si, Al—Zn, Al—Cu—Mg, Al—Cu—Si, Al—Mg—Si, Al—Mg—Zn (v. *Aliaje*). Aliajele de a., fiind de tipul soluțiilor solide cu solidificare eutectică și compuși intermetalici, se caracterizează prin proprietăți speciale, cum sînt: densitate mică, rezistență mare față de aer, apă și acizi, duritate mare, conductibilitate termică și electrică bună, fapt care le-a asigurat o largă întrebuințare. — *Silumurile*, aliaje din sistemul (Al—Si) se caracterizează prin duritate, rezistență mecanică și față de agenții chimici mare. Prezintă diagrame de echilibru simple, de tip eterogen cu eutectic la 11,7% Si, care se topește la 578°C. Eutecticul poate fi considerat ca fiind format din siliciu dispersat în a. aproape pur. Un adaos de 0,1% sodiu le conferă calități mecanice superioare și le face utilizabile la construirea motoarelor pentru aviație, marină, armături, corpuri de pompe etc. — *Cuproaluminiurile*, aliaje din sistemul (Al—Cu), pot fi clasificate în două grupe: aliaje ușoare, în care predomină a., și aliaje grele (*bronzurile de aluminiu*), componenta predominantă fiind cuprul. Diagrama de aliere este foarte complicată și prezintă formarea de soluții solide, eutectice și compuși intermetalici. Se deosebesc de silumuri prin duritate, tendință de finisare și rezistență mai mică la coroziune. Aliajele cu 8—12% Cu sînt dure, casante, tenace și uneori se folosesc la fabricarea monedelor, pe cînd cele cu 4—4,5% Cu se pot prelucra mecanic (lamina, forja), mai ales după un prealabil tratament termic. — *Aliajele* a. *cu magneziul*, de asemenea, prezintă diagramă de echilibru complicată cu formare de soluții solide, eutectice și compuși intermetalici (Al_3Mg_2, Al_3Mg_4, Al_2Mg_3). Cel mai utilizat aliaj din acest sistem este *magnalium* cu 3—30% Mg, cu densitate mică și rezistență la coroziune superioară duraluminiului, întrebuințat la turnarea diferitelor piese. — *Duraluminiul* este un aliaj complex cu 3,5—4% Cu, 0,5—1% Mg, 0,5—1% Si, 0,5—1% Mn, restul a., avînd proprietăți mecanice superioare. Mărind conținutul în siliciu pînă la 1,25% se obține *superduraluminiul*, mai dur, dar mai puțin tenace decît duraluminiul. A. este un metal stabil în aer și rezistent la coroziunea atmosferică chiar în condițiile unui climat foarte umed și variabil. Aceasta se datorește faptului că, avînd o mare afinitate pentru oxigen, în aer, chiar la temperatura obișnuită, se acoperă cu ușurință cu un strat subțire și aderent de oxid care protejează metalul împotriva oxidării ulterioare. Pelicula odată îndepărtată se refac imediat în prezența aerului. Introdus în flacără în stare compactă, a. nu arde din cauza conductibilității termice bune, în schimb sub formă pulverulentă se aprinde degajînd o mare cantitate de energie, cu formare de oxid de a. Prin oxidare anodică, se acoperă cu un strat de oxid. Fenomenul este larg utilizat în probleme de protecție și decorative. La temperatura obișnuită, apa, vaporii de apă, oxidul de carbon și dioxidul de carbon, uscați nu reacționează cu a. foarte pur. La temperaturi ridicate, pudra de a. aprinsă în aer și introdusă în atmosferă de vapori de apă continuă să ardă cu degajare de hidrogen. Amalgamul

de a. descompune ușor apa la rece cu degajare de hidrogen și formare de hidroxid de a. În funcție de temperatură, în a. topit se dizolvă hidrogenul gazos, ajungînd pînă la 2,15 cm³/100 g Al la 850°C. Adaosul de mangan, nichel, magneziu, fier, crom, ceriu, toriu sau titan, mărește solubilitatea hidrogenului în a. Prezența a 6% Mg ori 2,8% Mn în a. îi dau proprietatea de a absorbi hidrogen chiar în stare solidă, la temperaturi de 500°C, respectiv 600°C. A. sub formă de pulbere sirmă sau folie, încălzit la roșu și introdus în atmosferă de halogeni reacționează energic, arzînd cu degajare mare de căldură și lumină, formînd halogenurile respective. La temperaturi cuprinse între 700—2000°C, se combină cu sulful, azotul și carbonul dînd compușii respectivi (Al_2S_3, AlN, Al_4C_3), sensibili la umiditate. Hidroxizii alcalini dizolvă a. formînd tetrahidroxodiacvoaluminați solubili, cu degajare de hidrogen:

$$Al + NaOH + 5\,H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + 3/2H_2$$

Acizii minerali diluați dizolvă a., cu excepția acizilor azotic și sulfuric concentrați care îl pasivizează. Potențialul normal al sistemului Al/Al^{3+} este −1,66 V, în stare metalică fiind foarte reducător, mai ales amalgamat (se împiedică formarea peliculei protectoare de oxid). Din soluție, a. precipită argintul, aurul, cuprul, mercurul, stibiul, cadmiul. Din punct de vedere chimic, a. se aseamănă pe de o parte cu beriliul, pe de alta cu fierul (III) și cromul (III). În combinațiile sale, legăturile chimice prezintă un grad de covalență mai mult sau mai puțin pronunțat. Fiind un element deficitar în electroni, manifestă tendința de a forma compuși dimeri sau polimeri, uniți prin legături tricentrice bi- sau policlectronice. Dintre halogenuri, numai trifluorura este un compus ionic, în timp ce bromura și iodura sînt alcătuite din dimeri Al_2X_6 în toate stările de agregare. Triclorura de a. se comportă diferit: în stare de vapori și în stare lichidă este dimeră, pe cînd în stare solidă formează o rețea stratificată. Deosebirile structurale se reflectă și în proprietățile lor, în sensul că în timp ce trifluorura de a. sublimează la temperatură înaltă, clorura, bromura și iodura sînt substanțe volatile, solubile în solvenți organici. Ionul de Al^{3+} incolor, în soluții apoase se află hexahidratat $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Sărurile de a. în soluții apoase au mare tendință de a hidroliza acid, cu formare de hidroxid de a. Din această cauză, o serie de combinații ale a., cum sînt sulfura, carbonatul, cianura și altele, nu pot fi obținute în soluție apoasă. Sărurile de a. greu solubile sînt puțin numeroase. Cele mai importante sînt fosfatul $AlPO_4$ și oxinatul, acesta din urmă fiind solubil în cloroform. Identificarea a. se face cu rezultate bune folosind: aluminon (aurintri-carboxilatul de amoniu) în mediu acid, cînd se formează un compus roșu coloidal (lim. sensib. 3 ppm), sau albastrul de crom acid pur (2,2-oxi-4-sulfo-naftalin-azo-naftalin) care dă o fluorescență oranj în UV (lim. sensib. 0,1 ppm). Din probele insolubile, a. se trece în soluție prin topire cu $KHSO_4$, ori cu amestec de $Na_2CO_3 + Na_2B_4O_7$, iar în cazul aluminosilicaților cu $HF + H_2SO_4$. Din soluții apoase, a. se extrage la *p*H 4—6 cu acetil-acetonă (1 : 1), oxină 1% în cloroform în prezență de KCN etc. Cu schimbători de ioni, poate fi extras utilizînd Dowex-1 în mediu clorhidric 9 *n* și eluare cu HF 1 *n*, pe Dowex-50 (forma Na) și eluare cu EDTA la *p*H 4 etc. Gravimetric se precipită cu: oxină 5% în mediu acetic la *p*H 5,7 sau cu cupferonă la *p*H 4—5 etc. Volumetric se utilizează titrări complexonometrice cu EDTA (complexon III) în mediu acid și în prezență de benzidină ca indicator. Pe cale spectrofotometrică, se determină folosind ca reactivi aluminona, oxina sau alizarina S etc. A. are semnificație biologică redusă, atît pentru regnul animal cît și pentru cel vegetal. Legumele și fructele utilizate în consumul uman au un conținut redus de a. (0,5—5,0 ppm), în particular citricele, merele, perele și gutuile, conțin sub 0,1—0,2 ppm. Țesuturile umane conțin 0,2—0,6 ppm Al, cu excepția plămînilor (20—60 ppm), a părului 1 ppm, sîngelui 0,05—0,5 μg/ml și nu participă la nici o funcție esențială a microorganismelor plantelor sau animalelor. Nu are efecte toxice, putînd fi utilizat la confecționarea vaselor pentru uz casnic. Compușii de a. (hidroxidul, fosfatul, carbonatul bazic) se utilizează în tratamentul ulcerului duodenal și în combaterea hiperaciditățli gastrice. În cantități foarte mari, sărurile de a. pot provoca iritații gastrointestinale, iar în industriile care fabrică astfel de compuși se pot înregistra dermatite de contact și astm bronșic.

— *Hidrura*, AlH_3, masa mol. 29,99, pulbere albă, solubilă în eter și tetrahidrofuran, agent reducător, extrem de instabilă, se polimerizează repede. Se obține prin reacția dintre clorura de a. și hidrura de litiu în eter. Polimerul $(AlH_3)_n$, solid, alb, foarte reactiv față de apă și autoinflamabil, se descompune în elemente peste 100°C.

— *Hidroxidul*, $Al(OH)_3$, masa mol. 77,99, precipitat alb voluminos, greu solubil în apă, se dizolvă bine în hidroxizi alcalini la *p*H 10—12,6, formînd hidroxoaluminați de tipul $M^I[Al(OH)_4(H_2O)_2]$, solubili, incolori. Este ușor coloidal și evoluează rapid în mediu alcalin și la cald. Prin diluare sau barbotare de dioxid de carbon, reprecipită hidroxidul de a. În stare naturală se găsește în bauxită (v. *Bauxită*) sub formă de hidrargilită (α-$Al(OH)_3$) sau bayerită (γ-$Al(OH)_3$). În laborator sau industrial (v. *Alumină*) se obține sub formă de gel amorf, tratînd compușii de a. cu hidroxizi sau carbonați alcalini la *p*H 3,9. Prin calcinare se transformă în oxid de a. (fig. 2).

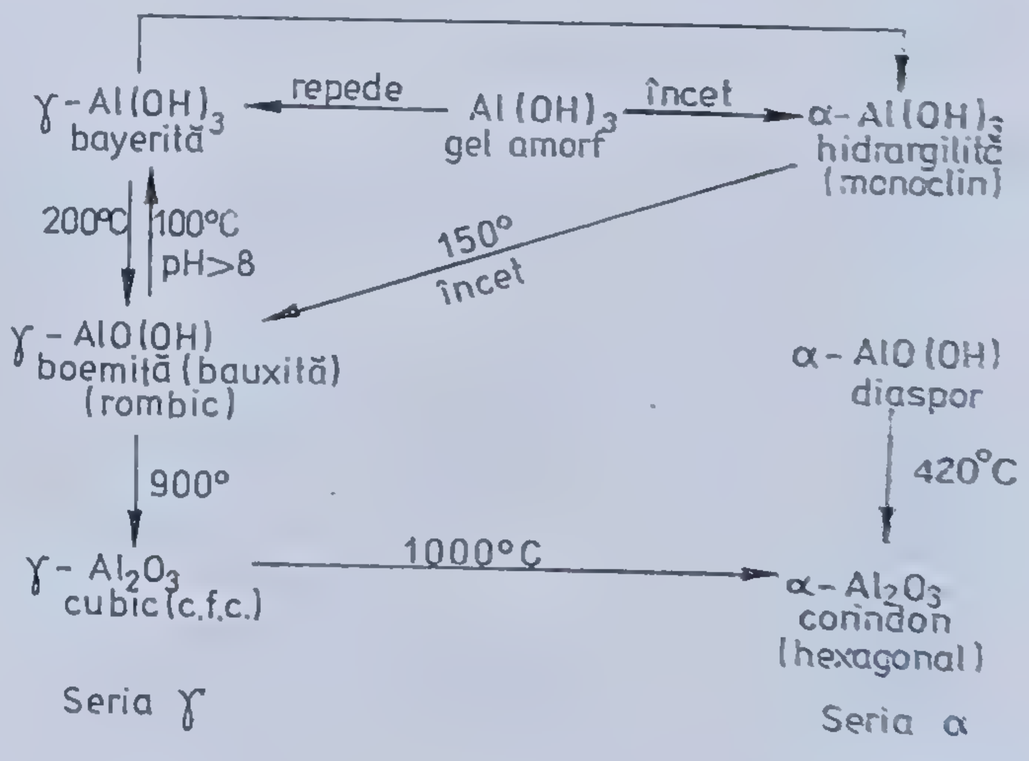


Fig. 2. Schema transformărilor rezultate la calcinarea hidroxidului de aluminiu.

— *Oxidul*, Al_2O_3, v. *Alumină*.

— *Fluorura*, AlF_3, masa mol. 83,97, substanță albă care se prezintă sub formă de cristale incolore, transparente, ionică p.t. 1 040°C, sublimează la 1 291°C, *d* 3,07, nu reacționează cu apa și alcalile la rece. Structural prezintă rețele cubice compacte, puțin deformate, constituite din ioni de F^-, în cadrul cărora ionii de Al^{3+} ocupă tot al treilea nod din golurile octaedrice. Se obține prin tratarea AlO(OH) cu acid fluorhidric anhidru. Reacționează cu fluorurile metalice formînd fluoroaluminați. Se utilizează în băile de electroliză, la separarea a.

— *Fluoroaluminații*, $M^{a+}[AlF_6]_n$; M = Li, Na, K, NH_4, Ca, Sr, Ba, Zn, Fe, Ni substanțe complexe, solide, greu solubile în apă. Se obțin prin tratarea trifluorurii de a. cu fluorurile metalelor alcaline. Dintre ei, cel mai important este hexafluoroaluminatul de sodiu $Na_3[AlF_6]$, masa mol. 209,96, cristale monoclinice, incolore, *d* 2,9, p.t. 1 100°C, greu solubile în apă. În natură se găsește sub formă de minerale denumite *criolit*. Industrial se prepară în special prin tratarea hidroxidului de a. cu o soluție apoasă de acid fluorhidric pur, la care se adaugă carbonat de sodiu:

$$2\,Al(OH)_3 + 12HF + 3\,Na_2CO_3 \rightarrow 2\,Na_3[AlF_6] + 3\,CO_2 + 9\,H_2O$$

Se utilizează la obținerea a. pe cale electrolitică.

— *Clorura*, $AlCl_3$, masa mol. 266,68, substanță cristalină, incoloră, sublimează la 183°C și fumegă în aer din cauza reacției cu vaporii de apă. În contact cu apa reacționează violent, sfîriind ca un fier roșu, dizolvîndu-se repede cu formarea unui hexahidrat $[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$, care se poate izola sub formă de cristale, prin evaporare. În stare gazoasă și în stare topită, este constituită din molecule dimere Al_2Cl_6, pe cînd în stare cristalină prezintă o rețea stratificată de tipul $CrCl_3$, puțin distorsionată, cu atomii de a. coordinați octaedric. Cu solvenți organici donori de electroni (cetone, eteri, amine etc.), formează aducți. Se obține prin încălzirea cu carbon, la 1 000°C, a oxidului de a. sau a argilelor, într-un curent de clor:

$$Al_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,CO$$

— *Sulfatul*, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$, masa mol. 666,41, cristale monoclinice, incolore, *d* 1,69; se descompune la 86,5°C, greu solubil în alcool, extrem de ușor solubil în apă, cu care hidrolizează acid. Prin încălzire pierde ușor apa de cristalizare. De la el derivă o clasă importantă de sulfați dubli, *alaunii* (v. *Alauni*). Se obține industrial prin tratarea hidroxidului de a., a bauxitelor sau a corindonului cu acid sulfuric diluat. Se utilizează la obținerea alaunilor, în industria coloranților, în fabricile de hîrtie la încleiere, în tăbăcărie, mordant în vopsitorie, la epurarea apelor etc. Sin. *piatră acră*.

— *Azotatul*, $Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$, masa mol. 975,14, cristale rombice, incolore, p.t. 73°C, se descompune la 150°C, solubil în apă, alcool și eter. Hidrolizează ușor formînd soluții acide. Se obține prin tratarea hidroxidului de a. proaspăt precipitat cu acid azotic diluat sau prin reacția dintre sulfatul de a. cu azotat de bariu în soluție.

— *Compuși coordinativi ai aluminiului.* **A.** formează compuși în care este coordinat tetraedric sau octaedric. a). Din grupa complecșilor coordinativi tetraedrici se remarcă: complecșii anionici nechelatici cum sînt hidruroaluminații de tipul $M^{n+}[AlH_4]_n$ (v. *hidruroaluminați*) aluminohalogenurile de tip: $M[AlF_4]$; M = Na, NH_4; $M[AlCl_4]$, M = Li, Na, K, NH_4; $M[AlBr_4]$, M = Li, Na, K, NH_4 și $K[AlI_4]$. Tot din această grupă fac parte și complecșii neutri nechelatici, aducți rezultați prin combinarea alchil- sau arilaluminiului cu eter, amoniac sau amine. Dintre ei, eterații sînt foarte stabili, în particular $(C_2H_5)_3Al \leftarrow O(C_2H_5)_2$ poate fi distilat fără descompunere, avînd p.f. 217°C. În soluții alcaline, mai diluate decît 1,5 *M*, la *p*H 13, formează hidroxoanionul tetraedric $[Al(OH)_4]^-$; în soluții mai concentrate are loc o condensare, cu formarea anionului binuclear $[(HO)_2Al-O-Al(OH)_2]^{2-}$, care a fost identificat și în stare cristalină etc. $K_2[Al_2O(OH)_6]$. Anionul binuclear este format din două tetraedre unite printr-un atom comun de oxigen. b). Din grupa compușilor coordinativi octaedrici se menționează: — hexaacvoionii de aluminiu $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, existenți în soluție, precum și în cristalele de $[Al(H_2O)_6]X_3$; X = Cl, Br; — tetrahidroxodiacvoaluminații alcalini de tipul $M[Al(OH)_4(H_2O)_2]$, prezenți în soluție. În soluția apoasă se mai formează dimeri $[Al(OH)(H_2O)_4]_2$, alcătuiți din două octaedre unite prin punți OH, precum și specii polinucleare ca $[Al_{12}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, avînd o structură similară cu a heteropolianionilor 1 :12 (v. *Heteropoliacizi*), alcătuită din octaedre condensate; — fluoroaluminații de tip $M_3[AlF_6]$; M = Li, Na, K, NH_4 în stare solidă; — complecși chelatici cu acetilacetona, esterul acetoacetic, dietilmalonatul și esterul salicilic. Aceștia sînt complecși chelatici neutri, monomeri în soluție benzenică și în stare de vapori, greu solubili în apă, ușor solubili în alcool, eter și benzen. Acetilacetonatul este un compus care se volatilizează fără descompunere la încălzire, se topește la 192°C și fierbe la 315°C (fig. 3). Dintre chelații complecși anionici se menționează sărurile de amoniu ale derivaților oxalato și pirocatechinici (fig. 4). În mod excepțional, în compuși cu $AlCl_3$ $[N(CH_3)_3]_2$, a. poate fi și pentacoordinat, cu structură de bipiramidă trigonală, cu două molecule de amină în poziții axiale.

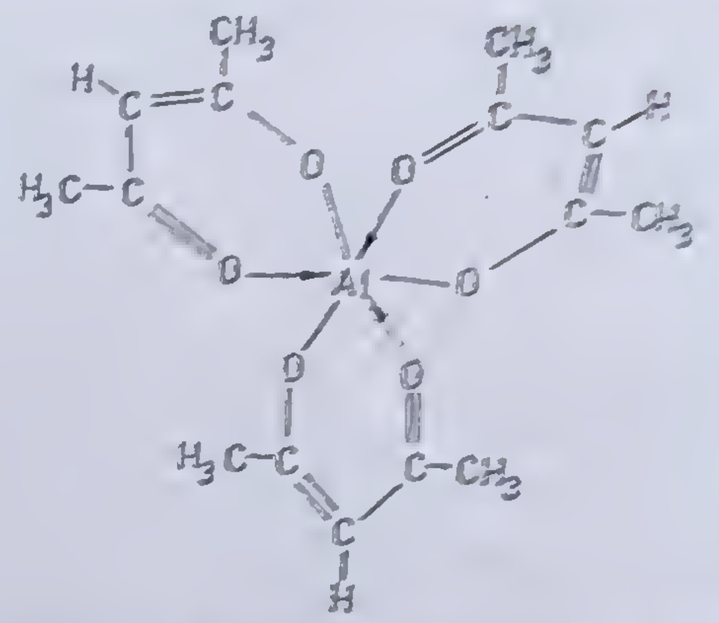


Fig. 3. Structura chelaților de aluminiu cu acetilacetona.

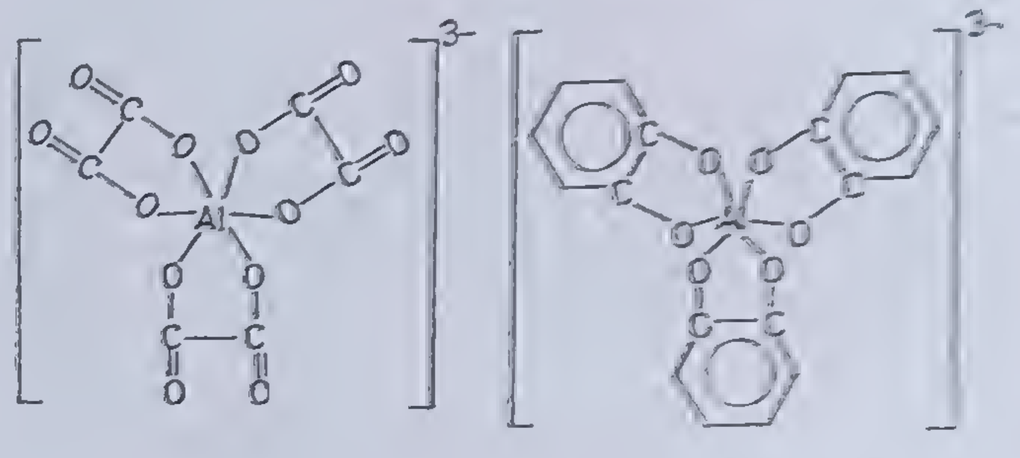
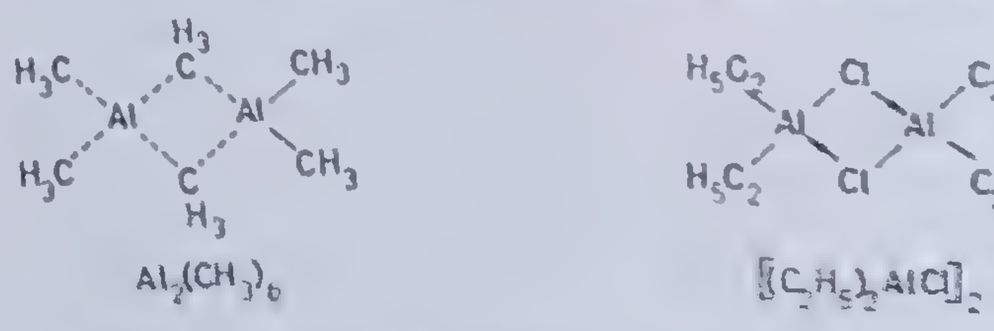


Fig. 4. Structura chelaților oxalato- și pirocatechinici de aluminiu.

— *Compuși aluminiuorganici.* Se cunosc combinații organice ale a. care conțin de la una la patru legături. Cei mai importanți sînt derivații trisubstituiți și derivații halogenați disubstituiți R_2AlX. Primul compus aluminiu organic a fost preparat în 1865 de G.B. Buckton și W. Odling. Compușii aluminiuorganici și-au cîștigat importanță industrială abia în ultimii 25 ani, după descoperirea proprietăților catalitice în polimerizarea stereospecifică a olefinelor (metoda Ziegler-Natta) și după găsirea unei metode simple și ieftine de sinteză la scară industrială a trialchililor de a. pornind de la a. metal, olefine și hidrogen (procedeul Ziegler). Acest procedeu a făcut ușor accesibili derivații de alchilaluminiu și a deschis calea unor noi tehnologii pentru sinteza unor compuși organici ca tetraetilplumb, alcooli superiori și acizi grași. În ciuda sensibilității lor ridicate față de umiditate și oxigen (se autoaprind la aer), derivații de alchilaluminiu se fabrică și se utilizează pe scară largă în industria chimică modernă. Compușii aluminiuorganici prezintă particularități structurale interesante, legate de nesaturarea electronică și coordinativă a a. trisubstituit. Din acest motiv, compușii AlR_3 și R_2AlX dimerizează, fie prin legături tricentrice bielectronice, ca în $Al_2(CH_3)_6$, fie prin legături coordinative (donor-acceptor) obișnuite, ca în $[(C_2H_5)_2AlX]_2$ (fig. 5). Derivații alchilici trisubstituiți se obțin prin sinteză directă din



$Al_2(CH_3)_6$ $\quad\quad$ $[(C_2H_5)_2AlCl]_2$

Fig. 5. Structura $Al_2(CH_3)_6$ și $[(C_2H_5)_2AlCl]_2$

pulbere de a., olefine și hidrogen, la 110 –160°C și 50 –200 at (procedeul Ziegler):

$$Al + 3/2\ H_2 + 3\ RCH=CH_2 \rightarrow Al(CH_2CH_2R)_3$$

O altă metodă convenabilă, mai ales pentru sinteze de laborator, se bazează pe reacția dintre a. metalic și compuși diorganomercuriei (pentru derivații aromatici, de ex. R = C_6H_5):

$$2\ Al + 3\ HgR_2 \rightarrow 2\ AlR_3 + 3\ Hg$$

Derivații trisubstituiți ai a. sînt foarte reactivi și reacționează cu compuși care conțin hidrogen mobil, eliminînd o moleculă de hidrocarbură, cu formarea unor derivați funcționali, R_2AlX (X = OR, NHR, NR_2, SR etc., generează produși de adiție cu aminele terțiare și esteri, iar cu halogenurile de a. formează sesquihalogenuri aluminiuorganice $R_3Al_2X_3$ (fig. 6). Sînt ușor oxidați la trialcoxiderivați. În

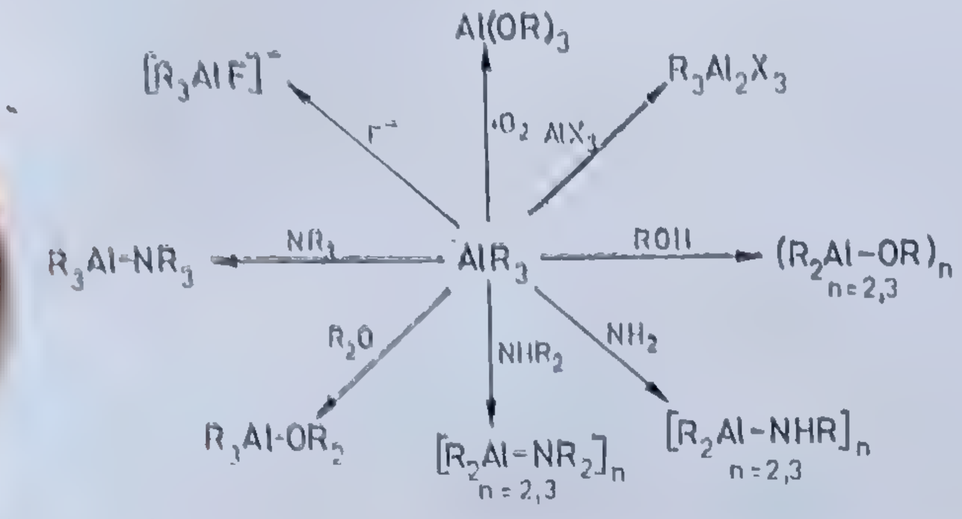


Fig. 6. Schema reacțiilor derivaților alchilici trisubstituiți de aluminiu.

derivații funcționali rezultați, a. devine tetracoordinat prin dimerizare sau trimerizare coordinativă, cu formarea unor compuși ciclici. Un compus interesant este tetramerul $(RAlNR)_4$ (R = C_6H_5) în care atomii de a. și azot formează un nucleu de tip cuban (fig. 7). Derivații tetraorgano-substituiți sînt anioni

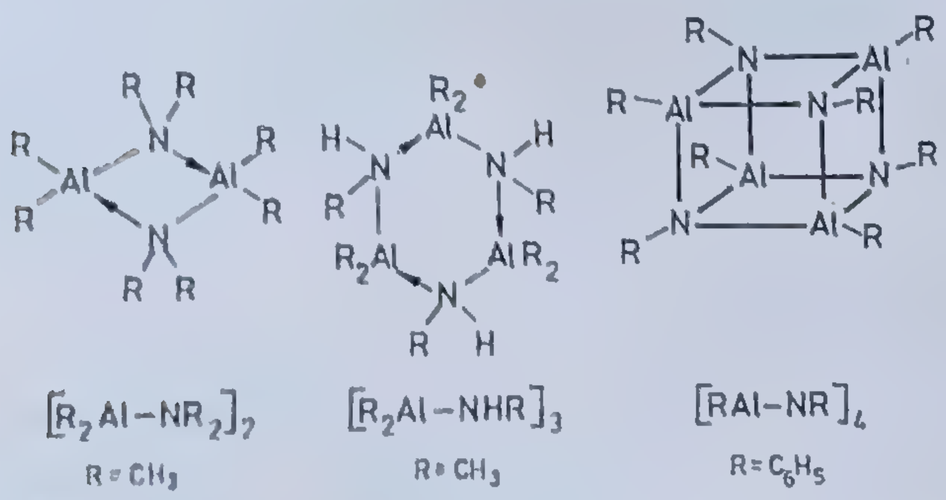


Fig. 7. Structura aminoderivaților ciclici de aluminiu.

$[AlR_4]^-$ cu structură tetraedrică. Se obțin prin adiția olefinelor și acetilenelor la $Li[AlH_4]$. Reacția dintre a. metalic și halogenuri de alchil produce sesquihalogenuri de a. utilizate drept catalizatori în polimerizarea olefinelor:

$$2\ Al + 3\ RX \rightarrow R_2AlX + RAlX_2 \rightarrow R_3Al_2X_3$$

Importanță industrială au în acest sens compușii în care R = C_2H_5.

Bibl.: Ballar, Y. C., Emeléus, H. Y., Nyholm, R., Trotman-Dickenson, A. F., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig, 1975; Band, P., *Traité de chimie industrielle*, vol. I, Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1951; Boor, Y., *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, 1978; Brandt, P.E., *Aluminium and Aluminium Alloys*, Proc. Met. Soc. Conf. vol. 40 E.D. Verink (ed), Gordon and Breach, New York, 1966; Ceaușescu, Elena, *Polimerizarea stereospecifică a izoprenului*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1979; Haiduc, I., *Chimia compușilor metalorganici*, Ed. Științifică, București, 1974; Homiacov, V.G., Mașoveț, U.P., Cuzmin, L.L., *Tehnologia industriilor electrochimice*, Ed. Tehnică, București, 1953 (trad. din limba rusă); Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Mole, T., Jeffery, E.A., *Organoaluminum Compounds*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1972; Nenițescu, C.D., *Chimie generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Popa, Gr., *Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici*, Ed. Tehnică, București. 1969; Pascal, P., *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. VI, Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1961; Ripan, R., Ceteanu, I., *Chimia metalelor*, vol. I, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1967; Slavinski, M.P., *Proprietățile fizicochimice ale metalelor*, Ed. Tehnică, București, 1973 (trad. din limba rusă); Spacu, P., Stan, M., Gheorghiu, C., Brezeanu, M., *Tratat de chimie anorganică*, Ed. Tehnică, București, 1978; Wade, K., *Electron Deficient Compounds*, Nelson, London, 1971.

ALUMINOSILICAȚI, familie de silicați provenită prin înlocuirea parțială a siliciului din SiO_2 sau dintr-un silicat, cu aluminiu. Cînd aluminiul înlocuiește siliciul în SiO_2, pentru fiecare atom de Al introdus în rețea apare o sarcină negativă: dacă se înlocuiește un sfert din siliciu rezultă $Na[AlSi_3O_8]$ (*albit*), $K[AlSi_3O_8]$ (*ortoclaz*), iar dacă se înlocuiește jumătate din siliciu rezultă $Ca[Al_2Si_2O_8]$ (*anortit*) și $Na_2[Al_2Si_2O_8]$ (*nefelin*). Exemplele citate reprezintă **a.** din grupa *feldspaților*, cu structură tridimensională. Cînd înlocuirea Si cu Al are loc într-un silicat bidimensional, cu rețea de compoziția $[Si_4O_{10}]^{4-}$, rezultă **a.** stratificați, din clasa *micelor*, de exemplu *muscovita*, $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. **A.** sînt cele mai răspîndite minerale din scoarța terestră. Printre **a.** cei mai comuni se numără *caolinurile*, cu compoziția generală $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ și o structură bidimensională infinită, formată dintr-un număr practic egal de tetraedre SiO_4 și AlO_4. O grupă deosebit de importantă o constituie *zeoliții*, **a.** cu o structură afinată, cu goluri mari dispuse ordonat în rețeaua cristalină, în care pot fi reținute molecule de apă sau substanțe organice cu dimensiuni moleculare potrivite; pe această proprietate se bazează folosirea lor ca suporți de catalizatori, agenți de uscare, adsorbenți. Printre cei mai importanți zeoliți naturali se numără mineralele *natrolit*, $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$, *analcit*, $Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$, *heulandit*, $Ca[Al_2Si_8O_{16}] \cdot 5H_2O$. *Argilele* sînt produși de degradare a unor **a.** cristalini, sub acțiunea apei și a CO_2 atmosferic. Componenta principală a argilelor este *montmorilonitul* $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, care are o structură formată din două straturi de tetraedre SiO_4 legate între ele printr-un strat de octaedre AlO_6. În tehnică se folosesc mult **a.** sintetici de tipul zeoliților, de exemplu *permutiții*. Permutiții au compoziția $Na_6[Al_6Si_6O_{18}(OH)_{12}]$ și servesc la dedurizarea apelor, bazată pe capacitatea lor de a fixa calciul, prin reacția:

$$Na_6[Al_6Si_6O_{18}(OH)_{12}] + 3Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca_3[Al_6Si_6O_{18}(OH)_{12}] + 6Na^+$$

V. și *Feldspați, Caolin, Zeoliți*.

ALUMINOTERMIE, metodă metalotermică de obținere a metalelor și a unor nemetale în stare pură sau sub formă de aliaje, prin reducerea oxizilor cu aluminiu metalic. Reacții de acest gen au loc cu oxizii metalici M_mO_n a căror tensiune de disociere este mai mare decît a oxidului de aluminiu:

$$(P_{O_2})_{M_mO_n} > (P_{O_2})_{Al_2O_3}$$

respectiv, cu oxizii mai puțin stabili decît Al_2O_3, a căror căldură de formare este mai mică de 556,83 kJ/atom-g (tabe-

Tabelul 1

Călduri de formare ($-\Delta H^0_{298}$) a unor oxizi în kJ/atom-g oxigen

Oxidul	$-\Delta H^0_{298}$	Oxidul	$-\Delta H^0_{298}$	Oxidul	$-\Delta H^0_{298}$	Oxidul	$-\Delta H^0_{298}$
CaO	635,96	B_2O_3	421,18	V_2O_5	312,33	MnO_2	260,41
BeO	611,26	V_2O_3	404,43	SnO_2	290,55	MoO_3	251,62
MgO	598,70	Nb_2O_5	387,69	SnO	286,37	NiO	244,50
Al_2O_3	566,83	MnO	385,18	Fe_3O_4	279,67	CoO	239,48
ZrO_2	540,50	Cr_2O_3	376,38	Fe_2O_3	274,23	CrO_3	193,00
TiO_2	456,35	Mn_3O_4	346,66	MoO_2	272,13	Cu_2O	166,63
SiO_2	429,97	Mn_2O_3	323,63	FeO	266,69	CuO	155,32

Tabelul 2

Exemple de reacţii aluminotermice

Reacţia aluminotermică	Efectul ΔH, kJ/mol	Temperatura dezvoltată, °C
$3\ Fe_3O_4 + 8\ Al = 9\ Fe + 4\ Al_2O_3$	−3 239,69	2 680
$3\ Mn_3O_4 + 8\ Al = 9\ Mn + 4\ Al_2O_3$	−2 360,31	1 979
$3\ TiO_2 + 4\ Al = 3\ Ti + 2\ Al_2O_3$	−553,65	1 200
$3\ NiO + 2\ Al = 3\ Ni + Al_2O_3$	−913,12	2 476
$Fe_2O_3 + 2\ Al = 2\ Fe + Al_2O_3$	−816,41	2 920
$Co_2O_3 + 2\ Al = 2\ Co + Al_2O_3$	−503,66	1 850

lui 1). Reacţia este violentă, puternic exotermă şi însoţită de lumină :

$$M_mO_n + 2/3nAl = m\ M + n/3\ Al_2O_3 + Q$$

Căldura degajată, Q, este cu atît mai mare, cu cît căldura de formare a oxidului ce se reduce este mai mică, putînd atinge temperaturi pînă la 3 000°C (tabelul 2). Deoarece valoarea lui Q influenţează puternic procesul, pentru obţinerea de randamente mari de metal şi separarea lui uşoară de zgură este necesar să se elibereze cca 2 302,70 kJ/kg şarjă. Admiţînd independenţa efectelor termice de temperatură, randamentul termic al şarjei, exprimat prin cantitatea de căldură Q degajată la interacţiunea cantităţilor stoichiometrice de reactanţi la 1 kg şarjă, se poate calcula după relaţia :

$$Q = -\Delta H^0_{298}/\Sigma M$$

unde ΣM este suma maselor moleculare (atomice) a substanţelor iniţiale, luate în raporturi stoichiometrice. Dacă valoarea lui Q este insuficientă, procesul nu se dezvoltă. În acest caz este nevoie de un aport de căldură, care se realizează prin adăugarea de oxizi (MnO_2, Cr_2O_3) cu temperatură de formare mai mică decît a oxidului de metal care urmează a fi redus, *„adaosuri de încălzire"*, sau a altor substanţe care la încălzire degajă uşor oxigen ($NaNO_3$, $KClO_3$, CaO_2, BaO_2, $Al_2(SO_4)_3$ etc. În cazul reacţiilor violente, explozive, intensitatea procesului se micşorează prin *„adaosuri neutre"* care nu reacţionează cu aluminiul (CaO, MgO, CaF_2 etc). Reducerea aluminotermică se efectuează în creuzete de material refractar, căptuşite cu magnezită. Oxidul de metal şi alumina, sub formă de pulbere sau strunjiţă, se amestecă în prealabil în cantităţi calculate. Reacţia se iniţiază cu ajutorul unui amestec cu temperatură joasă de aprindere, în jur de 600°C. *Amestecul de aprindere* este format de obicei din pulbere fină de : $KClO_3$ + 3Al ; $3BaO_2$ + 2Al ; $3CaO_2$ + 2Al ; $2Fe_2O_3$ + 2Al etc. în care se introduce o bandă de magneziu sau un fitil Bickford Reacţia iniţiată se răspîndeşte în toată şarja şi nu necesită o încălzire suplimentară. Metalul se adună la baza creuzetului, iar stratul de oxid de aluminiu, deasupra lui. **A.** se utilizează la obţinerea în stare pură a unor metale cum sînt : Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni sau nemetale (B, Si), precum şi a unor aliaje (feromangan, ferocrom, ferotitan, ferovanadiu, feroniobiu), pentru efectuarea unor suduri ale ţevilor şi diferitelor obiecte de oţel, se lucrează cu un amestec format din 25% Fe_3O_4 şi 75% pulbere de aluminiu, denumit *termit*. Amestecuri de tipul termit au fost utilizate la fabricarea *bombelor incendiare*.

Bibl.: Kubaschensky, O., Ewans, E., *Termochimia metalurgică*, Ediţia a IV-a, 1958 ; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979 ; Muraci, N. N., Musienko, U. T., *Aluminotermia titanului*, Moskva, 1958 ; Muraci, N. N., Veriatin, V. D., *Metalotermie fără cuptor*, Moskva, 1956 ; Tripşa, I., Oprea, F., Dragomir, I., *Bazele teoretice ale metalurgiei extractive*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967.

AMAGAT, LEGEA LUI ~, lege care afirmă că, într-un amestec gazos al cărui componenţi se comportă ca gaze ideale, suma volumelor parţiale ale componenţilor este egală cu volumul V total, al amestecului : Pentru un amestec m-component :

$$\sum_{j=1}^{m} V_j = V \qquad (1)$$

Consecinţă : volumul parţial al unui component dintr-un amestec e proporţional cu fracţia sa molară în amestec, factorul de proporţionalitate fiind volumul total al amestecului.

$$V_j = x_j \cdot V \qquad (2)$$

AMALGAM, aliaj sau sistem metalic în care unul din componenţi este mercurul. În funcţie de caracterul interacţiunii, de raportul componenţilor şi de temperatură, **a.** pot fi constituite din: soluţii lichide, soluţii solide, combinaţii chimice cristaline (mercururi), amestecuri heterogene de combinaţii chimice şi soluţii de mercur. Acţiunea mercurului asupra metalelor, cu formare de **a.**, a fost menţionată încă de vechile lucrări de alchimie. Dizolvarea lentă a metalelor în mercur şi dificultăţile de obţinere a unor soluţii saturate de metale în mercur au creat dificultăţi în studiul lor. Adesea, un mijloc sigur de studiere îl constituie analiza termică. În procesul de amalgamare, se consideră că, după ce mercurul umectează suprafaţa metalului cu care interacţionează, are loc difuzia atomilor de mercur în reţeaua metalului, uneori cu formare de combinaţii chimice sau de soluţii solide. Combinaţiile metalelor cu mercurul, prin încălzire, se descompun în elemente, iar pentru o serie de **a.** sînt caracteristice transformările polimorfe. Unele **a.**, cum sînt cele ale metalelor alcaline sau cu aluminiul, sînt uşor alterabile în aer sau în apă. Depuse pe suprafaţa metalelor rezistente faţă de agenţii chimici, acestea devin active. De exemplu, aluminiul, care nu reacţionează la rece cu apa, prin amalgamare o descompune cu degajare de hidrogen. Explicaţia rezidă în faptul că **a.** îndepărtează pelicula protectoare şi aderentă de oxid. Metalele alcaline, prin amalgamare, devin reducători blînzi în mediu alcalin, iar aliajele Pu—Hg sînt piroforice. De regulă, **a.** se produce prin simplul contact al metalelor cu mercurul la rece (metale alcaline, alcalino-pămîntoase, Au, Ag, Pt etc.) sau la anumite temperaturi (Al, Pd etc.). Formarea **a.** are loc cu degajare de căldură, în special în cazul metalelor alcaline. În numeroase cazuri în cadrul unui sistem M—Hg rezultă o suită de combinaţii intermetalice ($NaHg_4$, $NaHg_2$, Na_7Hg_8, NaHg, Na_3Hg_2, Na_5Hg_2, Na_3Hg). **A.** cu conţinut mic de metal străin (de exemplu pînă la 1% Na) sînt lichide, iar cele cu conţinut mai mare sînt solide, uneori cristalizate. Metalele alcaline formează cu uşurinţă, prin simplul contact la rece, între 5—7 tipuri de compuşi intermetalici cu mercurul, în rapoarte foarte diferite, dintre care sînt stabili numai o parte din compuşii de tipul MHg_2 şi anume: $NaHg_2$ (p. t. 363°C), KHg_2 (p. t. 270°C), $RbHg_2$ (p. t. 257°C), precum şi o parte din compuşii de tipul MHg, de exemplu: LiHg (p. t. 595°C), KHg (p. t. 180°C) şi CsHg (p. t. 130—140°C). În figura 1 se dă diagrama de echilibru a sistemului Na—Hg, iar în tabelul 1

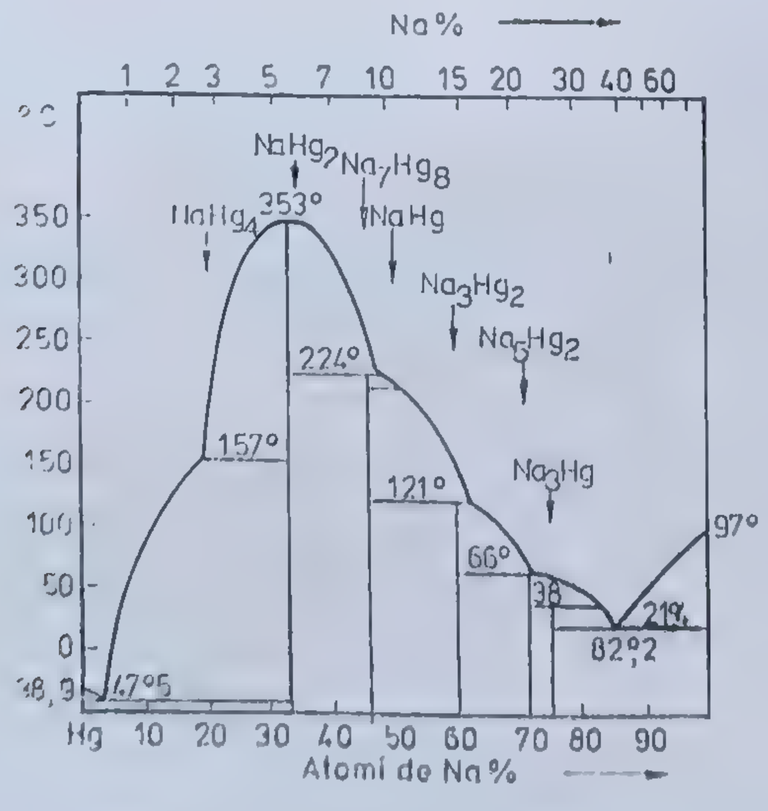


Fig. 1. Diagrama de echilibru a sistemului Na—Hg.

compuşii mercurului cu sodiul şi potasiul. În general, metalele alcaline tind a coordina un număr de atomi de mercur, cu atît mai mare cu cît raza lor atomică este mai mare (în cazul rubidiului şi cesiului fiind cunoscuţi compuşii de tipul Rb_5Hg_{18} şi $CsHg_{12}$). **A.** metalelor alcaline se formează cu degajare mare de căldură şi sînt uşor alterabile în aer sau apă. Dintre metalele alcalino-pămîntoase, beriliul nu formează **a.**, solubilitatea lui în mercur fiind extrem de scăzută ($1 \cdot 10^{-4}$ la 100°C). În schimb, magneziul se combină în diferite proporţii, formînd nouă compuşi intermetalici, dintre care trei sînt stabili: MgHg (p. t. 627°C), Mg_3Hg_2 (p. t. 562°C) şi Mg_2Hg (p. t. 580°C), primii doi se separă la eutectic. Calciul şi bariul formează mai multe tipuri de compuşi intermetalici cu mercurul, dintre care cei mai stabili sînt: $CaHg_6$ (p. t. 265°C), Ca_3Hg_2 insolubil în amoniac lichid, $BaHg_{11}$ şi BaHg (p. t. 165°C). Solubilitatea stronţiului în mercur este de 1% la temperatura ordinară şi deşi au fost puşi în evidenţă compuşi $SrHg_{11}$, SrHg, Sr_2Hg_5 şi $SrHg_6$ nu se cunoaşte o diagramă de faze. Aluminiul nu începe să se dizolve în mercur decît la temperaturi ridicate, solubilitatea lui crescînd notabil pe măsură ce ne apropiem de p. f. al mercurului. Se formează soluţii solide de aluminiu în mercur, deoarece mercurul dizolvă aluminiul fără a se combina. Aceste soluţii solide sînt foarte alterabile în aer cu formare de alumină. Galiul şi mercurul sînt uşor solubile unul în altul sub 30°C cînd formează soluţii solide. Peste o anumită temperatură nu mai sînt miscibile. Indiul formează uşor **a.** cu mercurul, cele care conţin mai mult de 50% In sînt lichide. Se cunosc $InHg_5$ (p. t. —17°C) şi InHg (p. t. — 23°C). Taliul formează un maximum cu 25—30% Tl respectiv Hg_3Tl_2, intercalat între două eutectice, aceste aliaje fiind repede atacate de aer. Spre deosebire de germaniu şi stibiu, care nu se dizolvă în mercur, staniul, plumbul şi bismutul se comportă analog, formînd cu uşurinţă soluţii solide, care nu prezintă maxime şi eutectic. Cu excepţia metalelor nobile, metalele tranziţionale au o solubilitate mică în mercur: titanul, vanadiul, molibdenul, wolframul şi uraniul de ordinul 10^{-5}, zincul şi nichelul de ordinul 10^{-4}, cobaltul ($< 1 \cdot 10^{-6}$), în cazul tantalului, reniului, manganului, fierului, cobaltului şi nichelului, solubilitatea fiind zero chiar la 300°C. Zincul, cadmiul, staniul, plumbul şi cuprul formează mai greu **a.**, solubilitatea argintului în mercur fiind considerabilă, rezultă soluţii solide, ajungînd la 52,4% Ag la 273°C, după care descreşte cu creşterea temperaturii pînă se anulează. Aurul se dizolvă în mercur mai ales sub 0°C, formînd faze de soluţii solide, în care s-au pus în evidenţă compuşii: Au_3Hg şi $AuHg_2$ stabili între —36 — +122°C, respectiv 122—310°C. Au_3Hg este hexagonal, iar Au_2Hg_3 cristalizează în prisme tetragonale. Sistemele Rh—Hg şi Ir—Hg nu au fost studiate. În ce priveşte sistemul Pd—Hg, prin încălzirea în tub închis a paladiului cu mercurul la 100°C timp de 200 ore s-a obţinut PdHg tetragonal. Se cunoaşte Pd_2Hg_3, Pd_3Hg_{21} şi Pd_4Hg_5, precum şi un **a.** natural (Pd, Au)Hg cubic, care nu a putut fi reprodus prin sinteză. Mercurul dizolvă bine platina (23%), solubilitatea crescînd cu creşterea temperaturii: PtHg (tetragonal) este stabil la temperaturi înalte, $PtHg_2$ (tetragonal) şi $PtHg_4$ (cubic centrat) sînt compuşi stabili. La metalele din grupa a VIII-a se observă izotipia compuşilor $PtHg_4$, $PdHg_4$ şi $NiHg_4$. Solubilitatea

Tabelul 1

Compuşii mercurului cu sodiul şi potasiul

Compoziţia	Conţinutul de sodiu, % greutate	Compoziţia	Conţinutul de potasiu, % greutate
$NaHg_6$	1,88	KHg_6	2,12
$NaHg_4$	2,70	K_2Hg_9	4,15
$NaHg_2$	5,44	K_3Hg_9	6,12
NaHg	9,89	KHg_2	8,9
Na_3Hg_2	14,73	KHg	16,3
Na_5Hg_2	22,4	K_2Hg	28,2
Na_3Hg	25,6		

în mercur la temperatura ordinară, în procente, este: Rh(0,311), Ir(< 0,001), Pd(0,012) și Pt(0,002). Dintre elementele din subgrupele I—II, cuprul prezintă o solubilitate mică în mercur de cca 0,002—0,003% chiar la temperaturi joase, formînd compuși de tipul Cu_5Hg_8, Cu_4Hg_3, CuHg, iar zincul și cadmiul nu dau combinații definite sigur cu excepția Zn_3Hg_2 (hexagonal compact, p. t. —11,6°C). Lantanul formează cu mercurul, în regiunea 60—85% Hg, patru compuși de forma LaHg, $LaHg_2$, $LaHg_3$, $LaHg_4$. În regiunea cuprinsă între 40—59,8% Hg se observă compusul LaHg. Au mai fost preparați compușii CeHg, PrHg și NdHg. De fapt, lantanoidele formează compuși de tipul: LnHg, $LnHg_2$, $LnHg_4$; Ln = La, Ce, Nd, Pr, Sm. Dintre actinoide, toriul are o slabă solubilitate în mercur, formînd $ThHg_3$, hexagonal compact. Se cunoaște și ThHg cubic cu fețe centrate. La uraniu au fost studiați compușii UHg_4 și UHg_3 izomorfi cu cei de plutoniu: $PuHg_3$ și $PuHg_4$, a. de plutoniu fiind foarte piroforice. Sin. *aliaj cu mercur.*

Întrebuințări. Cele mai importante utilizări ale **a.** pot fi grupate în următoarele domenii: extracția metalelor nobile (Au, Ag, Pt) din minereuri, fabricarea hidroxizilor alcalini cu catod de mercur, prepararea plombelor dentare, reducători în sinteza organică (**a.** de sodiu, potasiu sau zinc), la fabricarea oglinzilor, la tratarea și protecția unor suprafețe metalice, la aurirea obiectelor metalice etc.

Extracția metalelor nobile prin amalgamare. Principial, metoda se bazează pe proprietatea aurului și argintului nativ de a forma, în contact cu mercurul, **a.**, soluții solide și o serie de compuși intermetalici ($AuHg_2$, Au_3Hg etc). În cazul argintului rezultă **a.** și prin acțiunea mercurului asupra unor minerale, în care argintul este conținut ca sulfură (*argentit*, Ag_2S) sau clorură (*kerargirit*, AgCl). Pentru o bună extracție a aurului și argintului este necesar ca minereul să fie foarte fin măcinat. După unele procedee, măcinarea minereului se face simultan cu amalgamarea (amalgamarea internă), în mori chiliene sau în mori cu bile la dimensiuni de 0,2—0,6 mm, adăugînd 5—6 g Hg/1 g Au, timp de 24—48 h, după care se colectează **a.** obținut. Conform altor procedee (amalgamarea externă), mai întîi se realizează măcinarea și apoi particulele fine de minerale în suspensia apoasă se lasă să curgă pe mese de amalgamare (plăci de cupru pe care s-a depus mercur), lungi de 5—6 m, înclinate cu 8—10° și oscilante transversal (fig. 2), pe care particulele de aur și argint

Fig. 2. Masă de amalgamare: 1-masă de lemn; 2-plăci de cupru amalgamat; 3-jgheab de colectare.

mai grele se lasă în jos și, venind în contact cu mercurul, formează **a.** În cazul mineralelor de argint, se cuplează procesul de amalgamare cu o reacție simultană de reducere, adăugînd la suspensia de minereu în apă mici cantități de $CuSO_4$ și NaCl, cînd au loc reacțiile:

$$Ag_2S + Cu^{2+} + 2\,Cl^- \longrightarrow 2\,AgCl + CuS$$

$$2\,AgCl + Hg \longrightarrow 2\,Ag + HgCl_2$$

A. rezultat printr-unul din aceste procedee se prelucrează în felul următor: se spală cu apă fierbinte și se stoarce cu ajutorul unei prese mecanice pentru îndepărtarea excesului de mercur și apoi mercurul se îndepărtează prin distilare în retorte de oțel sau fontă (fig. 3) la 750—800°C, iar vaporii

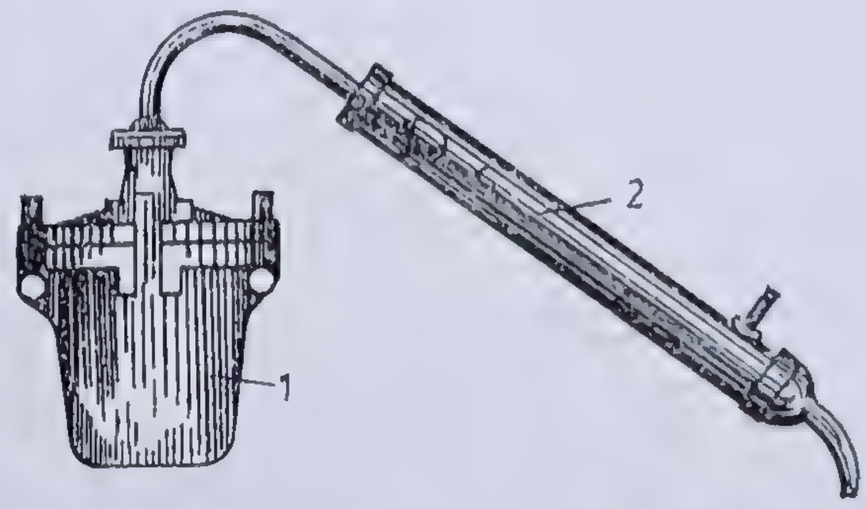


Fig. 3. Instalație de distilare a mercurului din amalgam: 1-retortă; 2-refrigerent.

de mercur se captează în condensatoare răcite cu apă. Reziduul format din aliaj de aur și argint se topește la 1 200°C în creuzete de grafit în amestec cu fondanți (borax, sodă, azotat de potasiu), se toarnă în lingouri care ulterior se rafinează.

Electroliza cu catod de mercur se utilizează la fabricarea hidroxizilor alcalini, în particular a hidroxidului de sodiu și a clorului industrial. Procedeele se bazează pe faptul că, în prezența catodului de mercur, se schimbă ordinea potențialelor de descărcare a hidrogenului și metalului alcalin, furnizînd separarea exclusivă a metalului alcalin. În adevăr, potențialul de descărcare a hidrogenului devine mai negativ (—2,0 V), iar al Na^+, în urma deplasării, scade de la — 2,7V la —1,2V, astfel că pe catodul de mercur au loc procesele de separare a metalului alcalin și de formare a **a.**:

Pe catod: $Na^+ + e^- = Na$

$$Na + n\,Hg = NaHg_n$$

Fenomenul de depolarizare a ionului de Na^+ constă în faptul că sodiul formează împreună cu mercurul un **a.** care se dizolvă în exces de mercur și difuzează de pe suprafața electrodului în straturi mai adînci. Deoarece descărcarea ionilor de Na^+ se produce cu atît mai ușor, adică la un potențial cu atît mai puțin negativ, cu cît este mai mică concentrația sodiului în stratul superficial al catodului de mercur, este necesară îndepărtarea rapidă a sodiului de pe suprafața catodului prin difuziune sau pe calea amestecării mecanice. În tabelul 2

Tabelul 2

Potențialul electrodului de amalgam la diferite densități de curent și la temperaturi diferite

Conținutul de sodiu în amalgam, %	Densitatea curentului, A/m²							
	290		530		2 020		3 000	
	Temperatura °C							
	15	70	15	70	15	70	15	70
0,02	1,80	1,78	1,83	1,80	1,90	1,89	1,90	1,90
0,06	1,83	1,81	1,85	1,83	1,91	1,90	1,91	1,92
0,1	1,81	1,82	1,87	1,81	1,92	1,91	1,93	1,93
0,2	1,86	1,85	1,89	1,87	1,95	1,93	1,95	1,97
0,3	—	—	1,90	1,89	1,97	1,95	1,97	1,99
0,4	—	—	1,92	—	1,99	1,97	1,98	2,01

se dau potențialele electrodului de amalgam la diferite densități de curent și la temperaturi diferite. Pentru preîntîmpinarea unor fenomene secundare, care pot avea loc pe catodul de mercur, și de afectare a randamentului la electroliză, cum sînt: descărcarea ionilor de hidrogen, reducerea clorului pe catod, descompunerea spontană a **a.** și descărcarea unor cationi străini prezenți în saramură, este necesar să se creeze o serie de condiții optime. Cele mai importante constau din asigurarea unei densități mari de curent pe catod spre a mări

potențialul de degajare al hidrogenului și menținerea unei concentrații mici de sodiu în **a.** (0,05—0,1%) prin îndepărtarea continuă și uniformă a **a.** din electroliză, concomitent cu asigurarea unei concentrații mari de clorură de sodiu în electrolizor, care să favorizeze potențialul de descărcare a ionului de sodiu. Acestora li se adaugă : reglarea temperaturii electrolitului în concordanță cu densitatea curentului (la o densitate de curent de ordinul 1 000—1 500 A/cm^2, temperatura optimă este de cca 60°C), alimentarea uniformă și limitată a electrolizorului cu electrolit, utilizarea saramurii pure fără conținut mare de ioni SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+} și alte impurități, curățirea la timp a suprafeței de mercur de impuritățile de nămol anodic și cu alte precipitate. Dintre toate aceste condiții, cea mai importantă este eliminarea uniformă și continuă din electrolizor a **a.** format. Ea poate fi îndeplinită pe căi diferite, în funcție de construcția electrolizorului. Practic, fiecare electrolizor de mercur este format din două părți : baia propriu-zisă și aparatul pentru descompunerea **a.** Constructiv, aceste aparate pot fi separate complet și legate unul de altul numai prin conducte de **a.** sau pot fi legate într-un singur sistem (fig. 4). Scopul aparatului de descompunere,

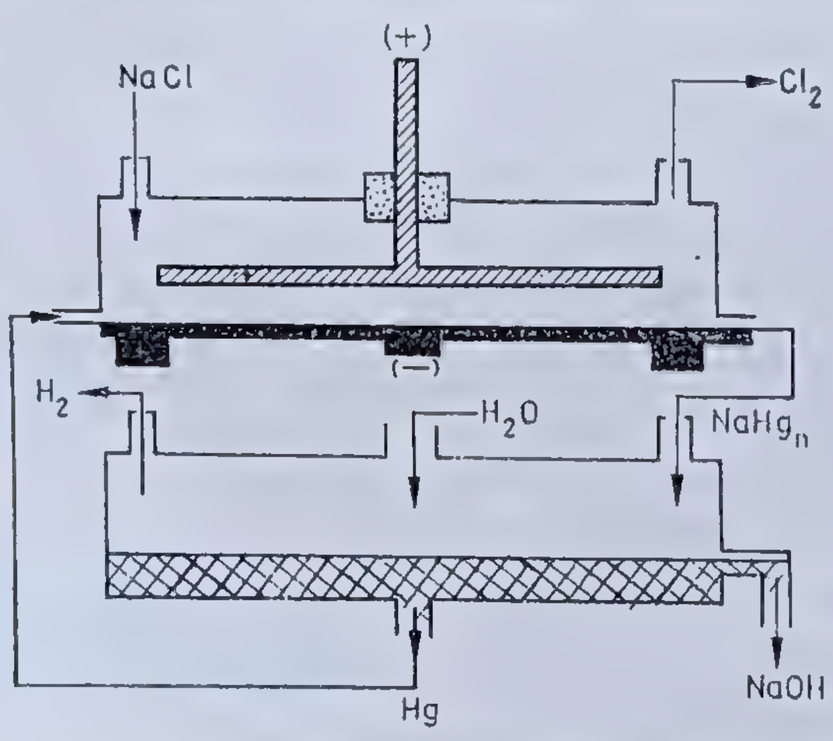


Fig. 4. Schema de principiu a celulei de electroliză a soluțiilor de clorură de sodiu cu catod de mercur.

după cum arată chiar denumirea lui, constă în extragerea sodiului din **a.** prin tratare cu apă :

$$NaHg_n + H_2O \longrightarrow NaOH + 1/2\ H_2 + n\,Hg$$

Mercurul eliberat de sodiu trece din nou în electrolizor. **A.** de sodiu și potasiu se descompun foarte încet cu apa la temperatura normală. Apa caldă accelerează descompunerea, care este însoțită de eliminarea unei mari cantități de căldură ($\Delta H = -22{,}78$ kcal). Dintre tipurile cunoscute de electrolizori cu mercur, în practică se folosesc electrolizorii cu catod orizontal, cu catod vertical sau cu discuri. Avantajele acestor procedee constau din : concentrarea mare a soluțiilor alcaline obținute și puritatea lor. Dezavantaje : consum mare de energie, cost ridicat al electrozilor cu mercur, utilizarea unor cantități mari de mercur.

— *A. dentare*, aliaje de mercur dure, utilizate pentru obturarea cariilor dentare, și cu durată de priză scurtă. Se folosesc **a.** de argint (21,25—47% Ag), având o duritate cuprinsă între 8,7—103 (Brinell), sau aliaje mixte, în care predomină argintul : 65—67,5% Ag, 25—27% Sn, 4,4—6% Cu și 0,2—2% Zn. Durata de priză crește puțin când se forțează raportul Cu/Ag. **A.** cu cupru se caracterizează prin faptul că sînt foarte plastice și se întărește după cca 5 h, iar cele cu zinc se întăresc foarte încet.

Bibl.: Gâdea, Suzana, *Manualul inginerului metalurg*, Ed. Tehnică, București, 1978 ; Homiacov, V. G., Masovei, V. P., Cuzmin, L. L., *Tehnologia industriilor electrochimice*, Ed. Tehnică, București, 1953 (trad. din limba rusă) ; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979 ; Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*, T. XX, Masson et Cie, Éditeurs, Paris, 1963 ; Spacu, P., Stan, M., Gheorghiu, C., Brezeanu, M., *Tratat de chimie anorganică*, vol. III, Ed. Tehnică, București, 1979.

AMERICIU, Am, element chimic radioactiv artificial, metal, din grupa actinoidelor, Z 95, A 243, structura stratului electronic exterior $5f^7\ 6d^07s^2$, stări de oxidare 3+, 4+, 5+, 6+. Obținut prin sinteză nucleară de G. T. Seaborg și colab. (1944), i s-a dat numele de **a.** de la America, prin analogie cu corespondentul său din grupa lantanoidelor, europiu. Se cunosc 11 radioizotopi cu A 237—246, cel mai stabil fiind ^{243}Am ($t_{1/2}$ 7,4·10^3 a).

Metode de obținere. După procedeul G.T. Seaborg și colab. (1944) se obține prin iradierea ^{238}U cu ioni de heliu accelerați în ciclotron :

$$^{238}_{92}U\,(\alpha, n)\,^{241}_{94}Pu \xrightarrow{\beta-} {}^{241}_{95}Am$$

^{241}Am se obține în reactorul nuclear în cantități de ordinul a sute de grame din plutoniu, prin captură neutronică multiplă :

$$^{239}_{94}Pu\,(2n, \gamma)\,^{241}_{94}Pu \xrightarrow{\beta-} {}^{241}_{95}Am$$

Tot în reactorul nuclear se obțin și izotopii ^{242}Am și ^{243}Am. Separarea Am de plutoniu și de restul transuranienelor se realizează prin schimb ionic sau extracție cu solvenți organici. În cromatografia pe coloană se utilizează cationiți Dowex 50X 12 400 la temperatura de 87°C, iar ca eluanți citratul de amoniu la *p*H 3,5, tartratul de amoniu 0,1 *M* la *p*H 4 sau lactat de amoniu 0,4 *M* la *p*H 4,6. Cel mai bun eluant este α-hidroxiizobutiratul de amoniu 0,4 *M* la *p*H 3,8—4,8. Dintre extractanți se utilizează tri-*n*-butilfosfatul în mediu azotic, esterul acidului di-(2-etilhexil)fosforic în toluen sau dietilbenzen (procedeul Talspear) când lantanoidele trec în faza organică, ori acidul 2-etilhexilbenzenfosfonic diluat în benzen care extrage Bk, Cf, Es și Fm, lăsînd în soluția clorhidrică Am și Cm. Esterul di-(2-etilhexil)-dietilcarbamoil-metilfosfonatul într-un diluant de tip Kermac (amestec de substanțe alifatice și aromatice) extrage Am(III) complet din soluțiile puternic azotice (1 *M*), separîndu-se de Cm(III) care rămîne în faza apoasă. Am metalic se obține mai greu decît plutoniul, din cauza punctului de topire ridicat (1 176°C) și a presiunii de vapori mari, care conduce la pierderi considerabile de metal prin topire. Dintre metodele de reducere, se folosesc cele metalotermice care tratează AmF_3 cu bariu la 1 150—1 300°C, ori AmO_2 cu lantan sau toriu la 1 550°C. Reacțiile au loc în creuzete de tantal cu ajutorul curenților de inducție. Am metalic distilă și se colectează într-un condensator căptușit cu ytriu sau format din cuarț.

Proprietăți fizice și chimice. Am este un metal cu luciu argintiu, ductil, maleabil, p. t. 1 175°C, dimorf. α-Am are o structură asemănătoare cu a α-La, cu simetrie hexagonală, în pachete duble și compacte. β-Am prezintă rețea cubică cu fețe centrate. Radioizotopii săi au timpi de înjumătățire destul de lungi spre a fi manipulați în cantități mari. Cel mai întîlnit este ^{241}Am($t_{1/2}$ 458 a) emițător α-activ. Cele mai stabile combinații se află în starea de oxidare (III), când **a.** apare sub formă de cationi Am^{3+}. În starea de oxidare (IV) este foarte nestabil, iar în stările de oxidare (V) și (VI) apare sub formă de ioni de *amerceil*, AmO_2^+, respectiv AmO_2^{2+}, atît în soluție cît și în compuși solizi, asemănători cu predecesorii săi : uraniul, neptuniul și plutoniul. Potențialele

potențialul de degajare al hidrogenului și menținerea unei concentrații mici de sodiu în **a.** (0,05—0,1%) prin îndepărtarea continuă și uniformă a **a.** din electroliză, concomitent cu asigurarea unei concentrații mari de clorură de sodiu în electrolizor, care să favorizeze potențialul de descărcare a ionului de sodiu. Acestora li se adaugă : reglarea temperaturii electrolitului în concordanță cu densitatea curentului (la o densitate de curent de ordinul 1 000—1 500 A/cm^2, temperatura optimă este de cca 60°C), alimentarea uniformă și limitată a electrolizorului cu electrolit, utilizarea saramurii pure fără conținut mare de ioni SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+} și alte impurități, curățirea la timp a suprafeței de mercur de impuritățile de nămol anodic și cu alte precipitate. Dintre toate aceste condiții, cea mai importantă este eliminarea uniformă și continuă din electrolizor a **a.** format. Ea poate fi îndeplinită pe căi diferite, în funcție de construcția electrolizorului. Practic, fiecare electrolizor de mercur este format din două părți : baia propriu-zisă și aparatul pentru descompunerea **a.** Constructiv, aceste aparate pot fi separate complet și legate unul de altul numai prin conducte de **a.** sau pot fi legate într-un singur sistem (fig. 4). Scopul aparatului de descompunere,

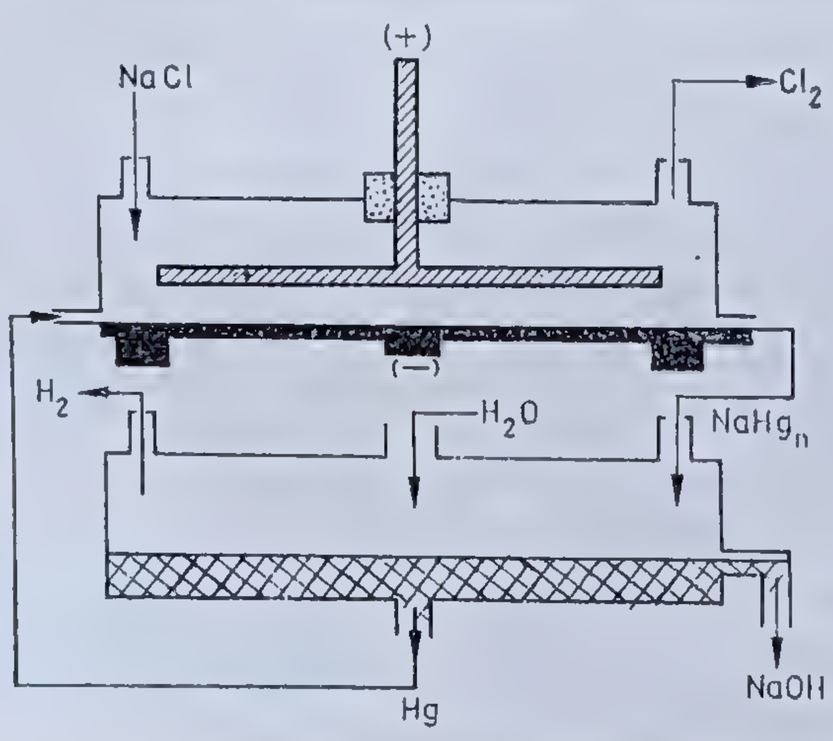


Fig. 4. Schema de principiu a celulei de electroliză a soluțiilor de clorură de sodiu cu catod de mercur.

după cum arată chiar denumirea lui, constă în extragerea sodiului din **a.** prin tratare cu apă :

$$NaHg_n + H_2O \longrightarrow NaOH + 1/2\ H_2 + n\,Hg$$

Mercurul eliberat de sodiu trece din nou în electrolizor. **A.** de sodiu și potasiu se descompun foarte încet cu apa la temperatura normală. Apa caldă accelerează descompunerea, care este însoțită de eliminarea unei mari cantități de căldură ($\Delta H = -22{,}78$ kcal). Dintre tipurile cunoscute de electrolizori cu mercur, în practică se folosesc electrolizorii cu catod orizontal, cu catod vertical sau cu discuri. Avantajele acestor procedee constau din : concentrarea mare a soluțiilor alcaline obținute și puritatea lor. Dezavantaje : consum mare de energie, cost ridicat al electrozilor cu mercur, utilizarea unor cantități mari de mercur.

— *A. dentare*, aliaje de mercur dure, utilizate pentru obturarea cariilor dentare, și cu durată de priză scurtă. Se folosesc **a.** de argint (21,25—47% Ag), având o duritate cuprinsă între 8,7—103 (Brinell), sau aliaje mixte, în care predomină argintul : 65—67,5% Ag, 25—27% Sn, 4,4—6% Cu și 0,2—2% Zn. Durata de priză crește puțin când se forțează raportul Cu/Ag. **A.** cu cupru se caracterizează prin faptul că sînt foarte plastice și se întărește după cca 5 h, iar cele cu zinc se întăresc foarte încet.

Bibl.: Gâdea, Suzana, *Manualul inginerului metalurg*, Ed. Tehnică, București, 1978 ; Homiacov, V. G., Masovei, V. P., Cuzmin, L. L., *Tehnologia industriilor electrochimice*, Ed. Tehnică, București, 1953 (trad. din limba rusă) ; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979 ; Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*, T. XX, Masson et Cie, Éditeurs, Paris, 1963 ; Spacu, P., Stan, M., Gheorghiu, C., Brezeanu, M., *Tratat de chimie anorganică*, vol. III, Ed. Tehnică, București, 1979.

AMERICIU, Am, element chimic radioactiv artificial, metal, din grupa actinoidelor, Z 95, A 243, structura stratului electronic exterior $5f^7\ 6d^07s^2$, stări de oxidare 3+, 4+, 5+, 6+. Obținut prin sinteză nucleară de G. T. Seaborg și colab. (1944), i s-a dat numele de **a.** de la America, prin analogie cu corespondentul său din grupa lantanoidelor, europiu. Se cunosc 11 radioizotopi cu A 237—246, cel mai stabil fiind ^{243}Am ($t_{1/2}$ 7,4·10^3 a).

Metode de obținere. După procedeul G.T. Seaborg și colab. (1944) se obține prin iradierea ^{238}U cu ioni de heliu accelerați în ciclotron :

$$^{238}_{92}U\,(\alpha, n)\,^{241}_{94}Pu \xrightarrow{\beta-} {}^{241}_{95}Am$$

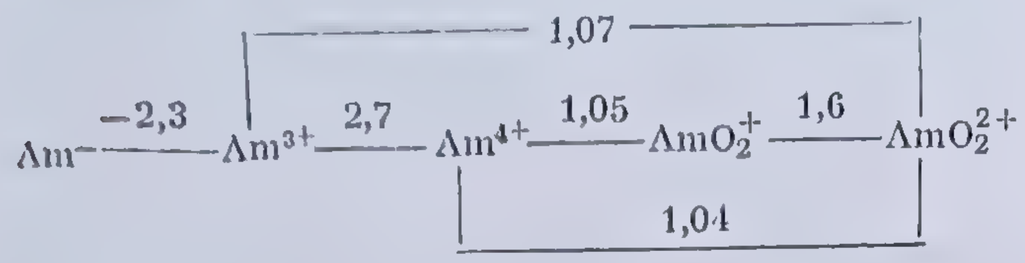
^{241}Am se obține în reactorul nuclear în cantități de ordinul a sute de grame din plutoniu, prin captură neutronică multiplă :

$$^{239}_{94}Pu\,(2n, \gamma)\,^{241}_{94}Pu \xrightarrow{\beta-} {}^{241}_{95}Am$$

Tot în reactorul nuclear se obțin și izotopii ^{242}Am și ^{243}Am. Separarea Am de plutoniu și de restul transuranienelor se realizează prin schimb ionic sau extracție cu solvenți organici. În cromatografia pe coloană se utilizează cationiți Dowex 50X 12 400 la temperatura de 87°C, iar ca eluanți citratul de amoniu la *p*H 3,5, tartratul de amoniu 0,1 *M* la *p*H 4 sau lactat de amoniu 0,4 *M* la *p*H 4,6. Cel mai bun eluant este α-hidroxiizobutiratul de amoniu 0,4 *M* la *p*H 3,8—4,8. Dintre extractanți se utilizează tri-*n*-butilfosfatul în mediu azotic, esterul acidului di-(2-etilhexil)fosforic în toluen sau dietilbenzen (procedeul Talspear) când lantanoidele trec în faza organică, ori acidul 2-etilhexilbenzenfosfonic diluat în benzen care extrage Bk, Cf, Es și Fm, lăsînd în soluția clorhidrică Am și Cm. Esterul di-(2-etilhexil)-dietilcarbamoil-metilfosfonatul într-un diluant de tip Kermac (amestec de substanțe alifatice și aromatice) extrage Am(III) complet din soluțiile puternic azotice (1 *M*), separîndu-se de Cm(III) care rămîne în faza apoasă. Am metalic se obține mai greu decît plutoniul, din cauza punctului de topire ridicat (1 176°C) și a presiunii de vapori mari, care conduce la pierderi considerabile de metal prin topire. Dintre metodele de reducere, se folosesc cele metalotermice care tratează AmF_3 cu bariu la 1 150—1 300°C, ori AmO_2 cu lantan sau toriu la 1 550°C. Reacțiile au loc în creuzete de tantal cu ajutorul curenților de inducție. Am metalic distilă și se colectează într-un condensator căptușit cu ytriu sau format din cuarț.

Proprietăți fizice și chimice. Am este un metal cu luciu argintiu, ductil, maleabil, p. t. 1 175°C, dimorf. α-Am are o structură asemănătoare cu a α-La, cu simetrie hexagonală, în pachete duble și compacte. β-Am prezintă rețea cubică cu fețe centrate. Radioizotopii săi au timpi de înjumătățire destul de lungi spre a fi manipulați în cantități mari. Cel mai întîlnit este ^{241}Am($t_{1/2}$ 458 a) emițător α-activ. Cele mai stabile combinații se află în starea de oxidare (III), când **a.** apare sub formă de cationi Am^{3+}. În starea de oxidare (IV) este foarte nestabil, iar în stările de oxidare (V) și (VI) apare sub formă de ioni de *amerceil*, AmO_2^+, respectiv AmO_2^{2+}, atît în soluție cît și în compuși solizi, asemănători cu predecesorii săi : uraniul, neptuniul și plutoniul. Potențialele

de oxido-reducere (în V) sînt redate în schema de mai jos:



Chimia Am(III) reaminteşte pe a analogului său Eu(III), de care se deosebeşte prin faptul că nu poate fi redus la starea de oxidare (II). Compuşii de Am(III), în soluţii apoase concentrate, prezintă o culoare roz-gălbuie caracteristică, putînd fi oxidaţi cu ozon, persulfat şi hipoclorit. Oxidarea cu ozon în mediu alcalin are o semnificaţie deosebită, deoarece fiind specifică **a.** numai acesta se oxidează pînă la Am (VI), restul actinoidelor şi lantanoidelor rămînînd în soluţie. Oxidarea la Am(VI) se mai poate realiza şi pe cale electrolitică în mediu de acid ortofosforic. În soluţii apoase, Am(III) formează specii complexe cum sînt: $[Am(C_2O_4)]^+$, $[Am(C_2O_4)_2]^-$, $[Am(tart_2)]$, $[Am(SCN)]^{2+}$, $[Am(SCN)_4]^-$, $[Am(cit)]^\circ$, $[Am(cit)_2]^{3-}$ etc. Dintre combinaţiile Am(III) s-au preparat şi studiat: Am_2O_3 cu structură cubică centrată, $Am(OH)_3$ precipitat gelatinos amorf, care cristalizează prin învechire în reţea hexagonală, Am_2S_3, halogenuri, carbonaţi şi altele. Dintre halogenuri, AmF_3 se obţine prin tratarea Am_2O_3 cu HF la 600°C. Au structură hexagonal stratificată, de tipul LaF_3 şi formează acidocomplecşi cum este $Na[AmF_4]$. Triclorura de **a.**, $AmCl_3$, de culoare roz, higroscopică se obţine prin tratarea AmO_2 cu CCl_4 la 800°C. Prin hidroliză, trece în oxiclorură AmOCl, iar cu clorurile alcaline generează acidocomplecşi de tipul $Cs[AmCl_4]$ sau $Cs_3[AmCl_6]$. Tribromura de **a.**, $AmBr_3$, de culoare albă, higroscopică şi solubilă în apă se obţine în reacţia dintre AmO_2 şi $AlBr_3$ la 500°C, iar triiodura de **a.**, AmI_3, de culoare galbenă se obţine prin tratarea Am_2O_3 cu AlI_3. Este dimorfă: α-AmI_3 cristalizează în reţea trigonal prismatică de tipul $PuBr_3$, iar β-AmI_3 în reţea hexagonală. Carbonatul de formă $Am_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ de culoare roz, în exces de carbonat alcalin formează complecşi de tipul: $Na[Am(CO_3)_2] \cdot 4H_2O$ şi $Na_3[Am(CO_3)_3] \cdot 3H_2O$. În starea de oxidare (IV), compuşii de **a.** sînt foarte nestabili, mai ales în soluţii apoase, cînd hidrolizează şi disproporţionează conform mecanismului:

$$2\,Am^{4+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons Am^{3+} + AmO_2^+ + 4H^+$$

Ionii de Am^{4+} se stabilizează în medii puternic complexante, în special în prezenţa ionilor de F^-. Dintre compuşii Am(IV) se cunosc: AmO_2 pulbere neagră, greu solubilă în apă, rezultat prin calcinarea azotatului sau hidroxidului de **a.**, capabil a forma oxizi dubli de tipul $M^I_2AmO_3$ şi $M^I_8AmO_6$ (M^I-metal alcalin) şi tetrafluorura de **a.**, AmF_4, capabilă să formeze combinaţii complexe de tipul $M^I_4AmF_8$; $M^I = K$, Cs, NH_4. Compuşii în starea de oxidare (V) se obţin prin oxidarea Am(III) cu hipoclorit de sodiu, în mediu de carbonat alcalin, la 95°C. Din soluţie, ei precipită sub forma unor compuşi de culoare brun-roşcat, cu structură hexagonală cum sînt $Rb[AmO_2CO_3]$ şi $NH_4[AmO_2CO_3]$, ori cu structură rombică: $K[AmO_2CO_3] \cdot 2K_2CO_3$. Ionul de Am^{5+} în lipsa complexanţilor se prezintă ca ion AmO_2^+, cu proprietatea de a disproporţiona în mediu acid:

$$3\,AmO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons 2\,AmO_2^{2+} + Am^{3+} + 2H_2O$$

În soluţii apoase, Am(V) se reduce rapid la Am(III) prin reacţii de hidroliză. Reducerea se poate efectua şi cu apă oxigenată în mediu acid, ori prin tratare cu hidrazină sau hidroxilamină în mediu de $NaHCO_3$. Caracteristic pentru Am(VI) este formarea ionului de *americil* AmO_2^{2+}, stabil, de culoare galbenă, un oxidant puternic, comparabil cu MnO_4^-. Fluorura de americil AmO_2F_2 se obţine prin tratarea soluţiilor apoase ce conţin ioni AmO_2^{2+} cu RbF în mediu de acid clorhidric. Compuşii de americil se extrag cu eter dietilic sau metil-izobutil-cetonă din soluţii de acid azotic dil. în prezenţă de salefianţi. Prin adăugare de acetat de sodiu precipită sub formă de $Na[AmO_2(CH_3COO)_3]$ galben. Pentru determinarea **a.** se foloseşte spectrometria α. În prealabil se recomandă separarea de Cm cu schimbător de ioni Dowex 1X4 şi eluare cu un amestec de 90% CH_3OH şi 10% HNO_3 0,4 *M*. V. şi *Actinoide*.

Bibl.: Bunuş, F., *Actinidele şi aplicaţiile lor*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1981; Marcu, Gh., *Chimia elementelor radioactive*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971; Müller, W., Lindner, R., Editors, *Transplutonium Elements*, North-Holland, Amsterdam, 1976; Seaborg, G. T., *Man Made Transuranium Elements*, Prentice Hall, New Jersey, 1963.

AMESTECARE, operaţie unitară care are ca scop distribuirea uniformă a proprietăţilor unor materiale în contact. **A.** poate conduce direct la produsul final al prelucrării (vopsele, insecticide, cosmetice, beton) sau însoţeşte alte operaţii (reacţie chimică, transfer de moment, termic, de masă). **A.** se realizează de la sine (ca urmare a curgerii, difuziei sau convecţiei naturale a fluidului), în aparate (tamburi, malaxoare) şi cu dispozitive (agitatoare, ejectoare) ce urmăresc crearea de turbulenţă în masa supusă amestecării. În locul termenului general *amestecare*, în cazul fluidelor puţin vîscoase se foloseşte termenul agitare. Pentru solide şi paste se foloseşte termenul malaxare. **A.** este influenţată de factori referitori la materiile prime (stare de agregare, raport cantitativ, densitate, viscozitate, miscibilitate, granulometrie), la produs (densitate, viscozitate, grad de omogenizare) şi la operaţia de **a.** (intensitate, operare continuă sau nu, durată, temperatură, scop, caracteristicile curgerii, utilaj folosit). Eficacitatea **a.** poate fi apreciată luînd simultan *m* probe din amestec, calculînd concentraţiile procentuale relative n_a şi n_b ale celor două faze şi apoi gradul *I* de omogenizare:

$$I = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^{m} n_k \qquad (1)$$

unde: n_k este n_a sau n_b după cum concentraţia componentului *a* în probă este mai mică sau mare decît concentraţia globală a componentului *a*. În general, efectul **a.** este creşterea vitezei proceselor unitare pe care le însoţeşte. **A.** poate fi discontinuă (prelungirea şarjei pînă la obţinerea omogenităţii dorite) sau continuă (**a.** realizîndu-se în timpul curgerii pentru fiecare cantitate de produs evacuat în timpul scurs de la introducerea sa în utilaj; introducerea şi evacuarea au loc continuu). În ultimul caz, durata de staţionare în utilaj a fiecărui element de produs evacuat diferă din cauza factorilor ce influenţează **a.** Tratarea cazului real se face prin combinarea unor situaţii limită, ideale. Curgerea ideală poate fi cu deplasare totală sau cu **a.** perfectă. Corespunzător se pot concepe amestecătorul cu deplasare totală (contactul se realizează numai între elemente din materialul supus **a.** care au riguros aceeaşi vîrstă) şi amestecătorul cu agitare ideală (contactul instantaneu al elementului analizat cu toate celelalte elemente, avînd toate vîrstele posibile). V. şi *Curgere ideală*, *Distribuţia duratelor de staţionare*, *Segregare*, *Barbotare*, *Amestecător*, *Recirculare*, *Umplutură*, *Promotori stării de turbulenţă*, *Malaxare*, *Omogenizare*.

Bibl.: Bratu, Em. A., *Operaţii şi utilaje în industria chimică*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969 (vol. I) şi 1970 (vol. II); Perry, R. H. şi Chilton, C. H., *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New-York, 1973.

AMESTECĂTOR, dispozitiv de realizare a amestecării. Dacă materialul supus amestecării este de viscozitate mică sau medie ($\eta \leqslant 0{,}2$ kg/m.s.), este folosită denumirea de agitator. A. pot fi statice (dispozitive ce permit accesul unui fluid în alt fluid, cu viteză ridicată, provocînd turbulența, de ex.: țevi imersate, țevi perforate, talere sau dispozitive divizoare de curent, șicane, grătare, umpluturi) sau mobile (arbori în rotație pe care sînt montați promotori de turbulență, brațe, palete, ancore, elice, turbine). Cele două tehnici pot fi utilizate în același vas. Pompele, ventilatoarele creînd turbulență funcționează și cu rol de amestecătoare. Fluidul amestecat e supus la două forțe, inerțială (ce apare cînd elemente de fluid își schimbă direcția sau viteza de deplasare) și de frecare, ce apar între elemente de fluid sau la perete, din cauza vitezelor relative diferite.
În regim laminar predomină forțele de frecare, iar în regim turbulent cele inerțiale. Criteriul Reynolds pentru agitatoare este dat de:

$$\mathrm{Re} = \frac{nd^2}{\nu} \qquad (1)$$

unde: n este turația arborelui, rot/s, d — diametrul agitatorului, în m; ν — viscozitatea cinematică a amestecului, m^2/s.

Pentru dispozitivele rotative (elice, turbine, brațe) se definește capacitatea Q de pompare a amestecătorului, prin analogia acestuia cu rotorul pompelor centrifuge:

$$Q = N_Q\, n\, d^3 \qquad (2)$$

unde: n, d au fost definiți, iar N_Q este un coeficient de descărcare adimensional (0,4 — 0,6 pentru elice, 0,7 — 2,9 pentru turbine, în funcție de geometria agitatorului și a recipientului).

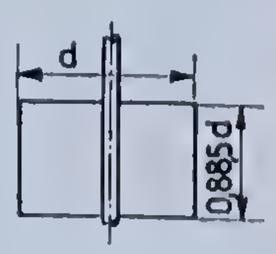
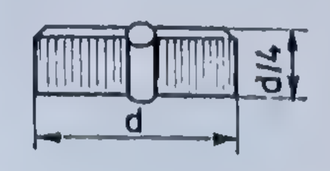
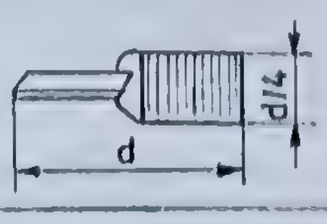
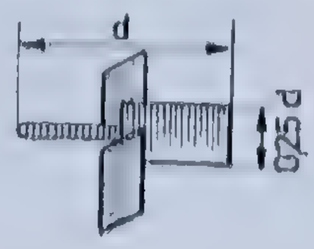
Puterea de regim necesară pentru rotirea unui agitator este:

$$N = c \cdot d^{5-3m} \cdot n^{3-m}\, \rho \cdot \nu^m \qquad (3)$$

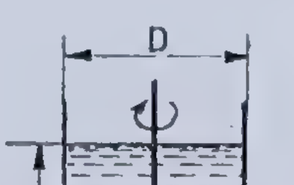
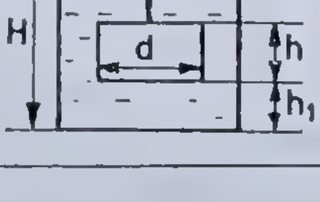
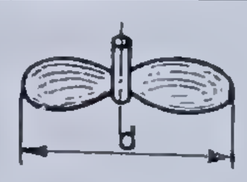
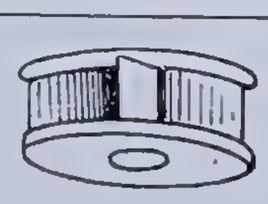
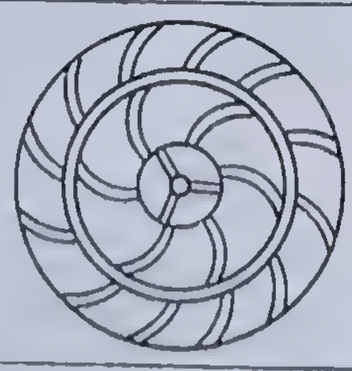
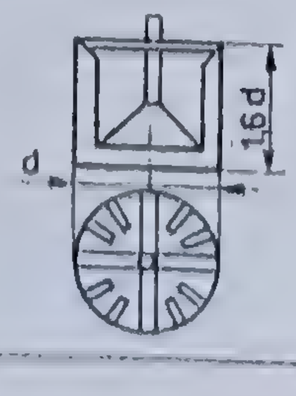
unde: m și c sînt caracteristice pentru fiecare tip de a. și ρ densitatea fluidului, kg/m³. Ele sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

Caracteristicile unor dispozitive rotative de agitare

Tipul agitatorului		D/d	H/d	h_1/d	c	m	Observații
Amestecător cu paletă		2	2	0,36	111 14,35	1 0,31	Re < 20 100 < Re < 50 000
Amestecător cu 2 brațe		3	3	0,33	6,8	0,2	
Amestecător cu 2 brațe înclinate la 45° în jos		3	3	0,33	0,45	0,2	
Amestecător cu 4 brațe		3	3	0,33	8,52	0,2	
Amestecător cu 4 brațe înclinate la 45° în jos		3	3	0,33	5,05	0,2	

Tabelul 1 (continuare)

Tipul agitatorului		D/d	H/d	h_1/d	c	m	Observații
Amestecător cu 6 braţe		1,11	1,11	0,11	12,5	0,25	
Ancoră		1,11	1,11	0,11	6,2	0,25	
Ancoră dublă		1,11	1,11	0,11	6	0,25	
Elice cu 2 palete înclinate la 22,5°		3	3	0,33	0,985	0,15	
Elice cu 3 palete		3,8	3,5	1	230 4,63 1,19	1,67 0,35 0,15	Re < 30 Re < 3 000 Re > 3 000
Turbină închisă cu 3 palete şi deschidere centrală de intrare de 37 mm		3	3	0,33	3,9	0,2	
Turbină cu 6 palete şi stator		2,4	1,78	0,25	5,98	0,15	
Turbină cu 12 palete şi stator		2,4	1,78	0,25	10,35	0,15	
Agitator pentru sisteme gaz-lichid şi suspensii		3	3	0,33	3,0	0,2	

Cînd condiţiile de similitudine agitator-recipient sînt altele decît cele din tabel, se introduce factorul de corecţie:

$K = \left(\frac{D}{3d}\right)^{1,1}\left(\frac{H}{D}\right)^{0,6}\left(\frac{4h}{d}\right)^{0,3}$ pentru agitatoare cu braţe, aplicabilă între limitele:

$$2,5 < \frac{D}{d} < 4\,;\quad 0,6 < \frac{H}{D} < 1,6\,;\quad 0,2 < \frac{h_1}{d} < 0,07\,;$$

$$0,2 < \frac{h}{D} < 0,5$$

unde: D — diametrul recipientului, m; H — înălţimea lichidului în recipient; h_1 — cota inferioară a paletei faţă de fundul recipientului. Pentru agitatoare cu elice, sau turbine, coeficientul K este:

$$K = \left(\frac{D}{3d}\right)^{0,93}\left(\frac{H}{D}\right)^{0,6} \qquad (4)$$

Formula puterii neglijează rezistenţele lagărelor, reductorului etc. La pornire, puterea necesară este de 2,5 — 4 ori mai mare. Criteriile de similitudine folosite în analiza eficacităţii amestecării sînt: Re, Eu, Fr, We, iar ecuaţia criterială este de forma:

$$Eu = Re^{\alpha}\, Fr^{\beta}\, We^{\gamma} \qquad (5)$$

unde: α, β, γ sînt caracteristice tipului de a. şi operaţiei de amestecare. Dacă amestecarea însoţeşte alte operaţii de transfer, acestor criterii li se adaugă cele ale operaţiei respective (Nu, Sh, Pr, Sc etc.). Pentru lichide nenewtoniene, determinarea caracteristicilor a. utilizează aceleaşi formule, fiind însă necesare corelaţii vîscozitate — efort mediu tangenţial ($\dot{\gamma}$). Pentru lichide dilatante acesta se evaluează cu:

$$\dot{\gamma} = 13\, n \left(\frac{d}{D}\right)^{0,5} \qquad (6)$$

iar pentru lichide pseudoplastice sau Bingham plastice:

$$\dot{\gamma} = 10\, n \qquad (7)$$

unde: D este diametrul recipientului. Se cunosc de asemenea a. statice care produc amestecarea prin compartimentarea, şicanarea spaţiului recipientului. Tabelul 2 conţine indicaţii generale de alegere a a. V. şi *Tambur*, *Malaxor*, *Moară*, *Injector*, *Duză*, *Promotori statici de turbulenţă*.

Bibl.: Bratu, Em. A., *Operaţii şi utilaje în industria chimică*, vol. I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969.

Tabelul 2

Indicaţii generale de alegere a amestecătoarelor

Tipul amestecătorului	Dimensiuni principale	Condiţii de operare	Domeniul de utilizare
Cu paletă dreptunghiulară	D = 600 — 1800 mm d = 320 — 900 mm d/D = 0,5 h/D = 0,45 h_1/D = 0,18 H/D = 1 — 1,5	n = 20 — 100 rot/min w_p 1,8 m/s $\eta < 0{,}2$ kg/m.s $\rho < 1800$ kg/m³	Dizolvare Obţinerea suspensiilor Amestecarea lichidelor Agitări eficace
Cu 3 palete (braţe plane) Recipient şicanat	D = 600 — 2 000 mm d = 320 — 1 600 mm d/D = 0,5—0,9 h/D = 0,033 — 0,18 h_1/D = 0,385 — 0,42 H/D = 1 — 1,5	n = 10 — 100 rot/min $w_p < 1{,}8$ m/s $\eta < 0{,}2$ kg/m.s $\rho < 1\,800$ kg/m³	Dizolvare Obţinerea suspensiilor Amestecarea lichidelor
Ancoră La $D > 1\,200$ se recomandă braţe verticale intermediare montate pe ancoră	D = 600 — 1 800 mm d = 560 — 1 600 mm d/D = 0,87 — 0,96 h_1/D = 0,385 — 0,42 H/D = 1 — 1,5	n = 50 — 8 rot /min $w_p < 11$ m/s $\eta < 0{,}2$ kg/m.s $\rho < 1\,800$ kg/m³	Amestecarea lichidelor Obţinerea suspensiilor Transfer termic Evitarea crustelor Agitare în vecinătatea peretelui
Elice (propeler) Se poate monta în axul recipientului sau excentric	D = 600 — 2 200 mm d = 160 — 800 mm d/D = 0,25 — 0,3 h/d = 0,2— 0,28 h_1/D = 0,175 — 0,57 H/D = 1,0 — 1,5	n = 1 500 — 125 rot/min $w_p < 11$ m/s $\eta < 0{,}2$ kg/m.s $\rho < 1\,800$ kg/m³	Dizolvare Obţinerea suspensiilor Amestecarea lichidelor Dispersarea gazelor Obţinerea emulsiilor Omogenizare eficace
Turbină	D = 600—2 200 mm d = 160—800 mm d/D = 0,25 — 0,30 h/D = 0,4 — 0,66 h_1/D = 0,175 — 0,57 H/D = 1,0—1,5	n = 1 000 — 125 rot/min $w_p < 8$ m/s $\eta < 0{,}2$ kg/m.s $\rho < 1\,800$ kg/m³	Dizolvare Obţinerea suspensiilor şi emulsiilor Dispersarea gazelor Amestecarea lichidelor
Impeler cu spărgător de vîrtej	D = 600—2 200 mm d = 320—1600 mm d/D = 0,4—0,66 h_1/D = 0,33 — 0,5 H/D = 1,0—1,5	n = 630 — 20 rot/min $w_p < 11$ m/s $\eta < 100$ kg/m.s $\rho < 1\,800$ kg/m³	Dizolvare Obţinerea emulsiilor şi suspensiilor Omogenizare

Notă. Notaţiile folosite sînt, cu excepţia celor indicate în schiţa din tabelul 1, n — turaţie, w_p — viteza periferică, ρ — densitate, η — vîscozitatea lichidului.

AMESTEC IDEAL, concept folosit în echilibrul lichid-vapori pentru a denumi soluțiile care se supun legii lui Raoult. Echilibrul lichid-vapori este determinat în cazul **a.i.** de presiunile de vapori ale substanțelor pure. Diagramele caracteristice în cazul **a.i.** sînt redate în figura **1,** pentru un amestec format din două substanțe, A (mai volatilă) și B. T_A și T_B sînt temperaturile de fierbere ale substanțelor pure A, B la presiunea de lucru P_t; x_A, y_A sînt fracțiile molare ale componentului A în lichid, respectiv în vapori.

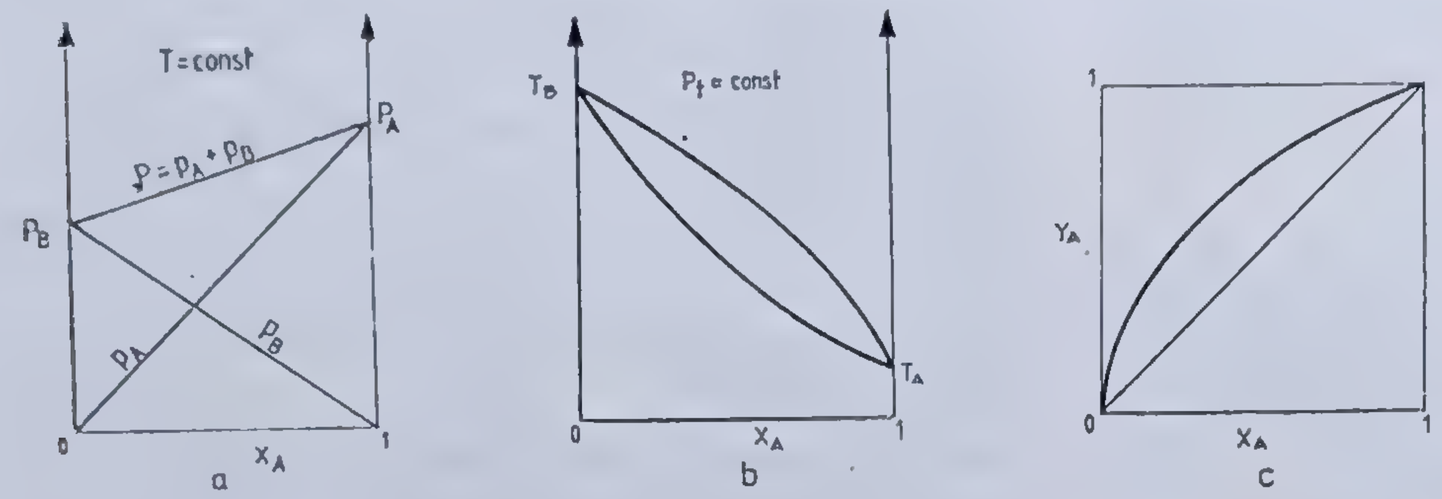


Fig. 1. Diagramele:
(a) p-x,
(b) T-x,
(c) x-y,
pentru un amestec ideal binar.

Pentru **a.i.** volatilitatea este:

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \qquad (1)$$

iar ecuația curbei din diagrama $x_A - y_A$ (fig. 1, c) este așa-numita ecuație a lui Fenske:

$$y_A = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)\, x_A} \qquad (2)$$

Abaterile de la comportarea ideală ale amestecurilor nu pot fi evaluate decît experimental. V. și *Raoult, legea lui* ~, *Echilibru lichid-vapori, Volatilitate.*

Bibl.: Gothard, F., *Echilibre lichid-vapori,* vol. I, Ed. Academiei, București, 1975; Smith, J. M., *Chemical Engineering Kinetics,* McGraw-Hill, New-York, 1970.

AMESTEC RĂCITOR v. **RĂCIRE.**

AMESTECURI DE POLIMERI v. **POLIMERI MODIFICAȚI.**

AMFIONI, molecule care conțin atît grupări bazice cît și grupări acide și pot forma o sare internă, devenind ioni bipolari. Exemplul uzual este cel al aminoacizilor în care protonul grupei carboxil este fixat la grupa aminică:

$$H_2N{-}CHR{-}COOH \rightleftharpoons H_3N^+{-}CHR{-}COO^-$$

Datorită acestei structuri bipolare, a. pot fi utilizați ca soluții tampon, deoarece în mediu acid se comportă ca baze, iar în mediu bazic se comportă ca acizi, în ambele cazuri menținînd *p*H-ul mediului constant, datorită echilibrului:

$$H_2N^+{-}CHR{-}COO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_3N^+{-}CHR{-}COOH + H_2O$$

$$H_2N^+{-}CHR{-}COO^- + HO^- \rightleftharpoons H_2N{-}CHR{-}COO^- + H_2O$$

Proprietatea de tampon este legată de tăria grupei acide sau bazice din moleculă. De exemplu, acidul sulfanilic, p-$H_3\overset{+}{N}C_6H_4SO_3^-$, deși este un amfion, nu joacă rol de tampon în mediu bazic, deoarece grupa sulfonică fiind un acid tare este total ionizată în soluție apoasă. Acest lucru explică și de ce acidul sulfanilic nu formează săruri cu acizii anorganici tari așa cum formează aminele aromatice uzuale. **A.** nu migrează în cîmp electric și deci nu contribuie la transportul curentului.

AMFOLIȚI, specii chimice care au posibilitatea atît de a ceda cît și de a fixa o particulă caracteristică: proton, electron, ion sau moleculă. Un număr foarte mare de specii chimice au această proprietate. În funcție de particula caracteristică, față de care o specie chimică poate juca rolul de donor și acceptor, se disting: **a.** acid-bază, **a.** redox și **a.** complecși.

A. acid-bază sînt donori și acceptori de protoni. Apa, de exemplu, este un amfolit acid-bază pe seama echilibrelor:

$$HOH \rightleftharpoons HO^- + H^+ \qquad (a)$$
(acid)

$$HOH + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+ \qquad (b)$$
(bază)

Ionul HO^- este baza conjugată a apei cînd apa joacă rol de acid.

Ionul H_3O^+ este acidul conjugat al apei cînd apa joacă rol de bază.

Apa se comportă ca acid față de acceptorii de protoni, deci față de baze:

$$HOH + B \rightleftharpoons HO^- + HB^+ \qquad (c)$$

Apa se comportă ca bază față de donorii de protoni, deci față de acizi:

$$HOH + HA \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad (d)$$

Echilibrele (*c*) și (*d*) prezintă reacții tipice cu transfer de protoni de la acidul dintr-un cuplu la baza din alt cuplu. În aceste reacții, fiecare specie reacțională se transformă în conjugatul său. Transferul de protoni poate avea loc și de la o moleculă de apă, care joacă rol de acid, la o altă moleculă tot de apă, care joacă astfel rol de bază. Astfel, prin însumarea echilibrelor (*a*) și (*b*) se obține:

$$HOH + HOH \rightleftharpoons HO^- + H_3O^+ \qquad (e)$$

Echilibrul (*e*) este tipic a. care pot reacționa cu ei înșiși. Acest echilibru, citit în sensul →, reprezintă *o reacție de dismutație acid-bază* sau reacție de *autoprotoliză*, prin care se formează cei doi conjugați HO^- și H_3O^+. Echilibrul (*e*), citit în sensul ←, reprezintă o *reacție de amfoterizare acid-bază*, adică de formare a amfolitului.

Un număr însemnat de a. acid-bază derivă de la poliacizi, polibaze sau de la săruri acide. De exemplu, acidul fosforic, prin echilibrele:

$$H_3PO_4 + HOH \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+ \qquad (f)$$

$$H_2PO_4^- + HOH \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad (g)$$

$$HPO_4^{2-} + HOH \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+ \qquad (h)$$

poate forma, în funcție de *p*H-ul soluției, speciile: $H_2PO_4^-$ și HPO_4^{2-}, care pot juca atît rol de donor cît și de acceptor de protoni, fiind deci a. acid-bază. Anionul $H_2PO_4^-$ este bază în echilibrul (*f*) și acid în echilibrul (*g*):

$$H_2PO_4^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_3PO_4 + HOH \qquad (f)$$

$$H_2PO_4^- + HOH \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad (g)$$

$$H_2PO_4^- + H_2PO_4^- \rightleftharpoons H_3PO_4 + HPO_4^{2-} \qquad (i)$$

Echilibrul (*i*) reprezintă reacția de dismutație acid-bază a anionului $H_2PO_4^-$. Rezultă astfel că în soluția apoasă a sării acide NaH_2PO_4, după disocierea acesteia:

$$NaH_2PO_4 \rightarrow Na^+ + H_2PO_4^-$$

va avea loc reacția (*i*), iar în această soluție se vor forma și speciile H_3PO_4 și HPO_4^{2-}. La rîndul său, anionul HPO_4^{2-} este de asemenea un amfolit acid-bază și pe seama unui echilibru asemănător

$$HPO_4^{2-} + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2PO_4^- + PO_4^{3-} \qquad (j)$$

în soluție se vor forma și anionii PO_4^{3-}.
Echilibrele de amfoterizare și dismutație acid-bază la care pot participa a. acid-bază fac deci ca în soluțiile de poliacizi, polibaze și săruri acide să se formeze un număr însemnat de specii chimice. Cantitatea fiecăreia din aceste specii este funcție de *p*H-ul soluției și de valorile constantelor de aciditate ale echilibrelor care au loc în soluție. Cunoscînd constantele celor două cupluri din care face parte a. acid-bază se poate calcula *p*H-ul soluției de a., prin relația:

$$pH = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2}$$

Pentru apa pură, de exemplu, constantele echilibrelor, (*a*) și (*b*) avînd valorile $Ka_1 = 10^{-14}$ și respectiv $Ka_2 = 1$, *p*H-ul apei pure va fi 7. Pentru soluția de NaH_2PO_4, $pH = \frac{2{,}12+7{,}20}{2} = 4{,}66$. *p*H-ul unei soluții de a. nu depinde deci de concentrația lui, ci numai de constantele de aciditate ale celor două cupluri acid-bază pe care le generează. Datorită proprietății de a. acid-bază a apei, apa ca solvent este denumit *solvent amfiprotic*. Solvenții amfiprotici prezintă efect de nivelare asupra acizilor tari și bazelor tari (V. *Aciditate și bazicitate*). Și alți solvenți se comportă asemănător, fiind amfiprotici, ca de exemplu: alcoolii, acidul acetic anhidru, amoniacul lichid etc. Acești solvenți participă la echilibre de dismutație-amfoterizare de tipul:

$$2CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$$

$$2CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$$

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

În solvenții amfiprotici aciditatea și bazicitatea (valorile posibile ale *p*H-ului și *p*OH-ului) sînt limitate (V. *Aciditatea*). Solvenții amfiprotici nu sînt decît un caz particular al *solvenților amfionici*. Dioxidul de sulf lichid este de exemplu un solvent amfionic, pe baza *echilibrului de autoionizare sau autoionizare*:

$$2SO_2 \rightleftharpoons SO^{2+} + SO_3^{2-}$$

A. *redox* sînt donori și acceptori de electroni.
Apa, de exemplu, este un amfolit redox pe baza echilibrelor:

$$HOH + e^- \rightleftharpoons 1/2\ H_2 + HO^- \qquad (a')$$

$$HOH \rightleftharpoons 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad (b')$$

Hidrogenul este reducătorul conjugat al apei cînd apa joacă rol de oxidant. Oxigenul este oxidantul conjugat al apei cînd apa joacă rol de reducător. Apa se comportă ca oxidant față de reducători:

$$HOH + Na \rightleftharpoons 1/2H_2 + HO^- + Na^+ \qquad (c')$$

Apa se comportă ca reducător față de oxidanți:

$$HOH + F_2 \rightleftharpoons 1/2\ O_2 + 2H^+ + 2F^- \qquad (d')$$

Echilibrele (*c'*) și (*d'*) reprezintă reacții tipice cu transfer de electroni de la reducătorul dintr-un cuplu la oxidantul din alt cuplu. În aceste reacții, fiecare specie reacționată se transformă în conjugatul său.
Însumînd echilibrele (*a'*) și (*b'*) se obține:

$$3\ HOH \rightleftharpoons H_2 + 1/2\ O_2 + 2H^+ + 2HO^-, \qquad (e')$$

Echilibrul (*e'*), de dismutație-amfotizare redox a apei implică pe lîngă transferul de electroni și un transfer de protoni.
Acest echilibru va fi deci dependent de *p*H-ul soluției. Acest lucru se explică prin aceea că apa este reducător și oxidant prin intermediul ionilor săi proprii, H^+ și respectiv O^{2-}. Se poate scrie deci:

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2\ H_2$$

$$O^{2-} \rightleftharpoons 1/2\ O_2 + 2e^-$$

$$2H^+ + O^{2-} \rightleftharpoons H_2 + 1/2\ O_2 \qquad (f')$$

Un număr important de a. redox derivă de la polireducători sau polioxidanți. De exemplu, ionul de V^{2+}, prin echilibrele:

$$V^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + e^- \qquad (g')$$

$$V^{3+} \rightleftharpoons V^{4+} + e^- \qquad (h')$$

poate forma, în funcție de potențialul redox al soluției, ionul V^{3+}, care este oxidant în echilibrul (*g'*) și reducător în echilibrul (*h'*):

$$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+} \qquad (g')$$

$$V^{3+} \rightleftharpoons V^{4+} + e^- \qquad (h')$$

$$V^{3+} + V^{3+} \rightleftharpoons V^{2+} + V^{4+} \qquad (i')$$

Echilibrul (*i'*) reprezintă reacția de *dismutație redox* a ionului V^{3+}. În sens invers, echilibrul (*i'*) reprezintă o reacție de *amfoterizare redox*. Rezultă astfel, că în soluția ionilor V^{3+} există și conjugații acestuia, ionii V^{2+} și V^{4+}. Potențialul redox al unei soluții de a. redox nu depinde de concentrația acestuia în soluție ci numai de potențialele stan-

dând ale acelor două cuplări împletite, de tipul (g') și (h'). Pentru soluția ionilor de V^{3+}:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon^{\circ}_{V^{4+}/V^{3+}} + \varepsilon^{\circ}_{V^{3+}/V^{2+}}}{2} = \frac{-0,25 + 0,30}{2} = 0,05\ V$$

Datorită proprietății de amfolit redox, apa ca solvent prezintă efect de nivelare asupra tăriei reducătorilor și oxidanților.

Potențialul redox al apei, la 25°C, când apa joacă rol de oxidant pe seama echilibrului (a'), este dat de relația:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{H^+/H_2} + 0,059 \lg \frac{[H^+]}{p_{H_2}^{1/2}}$$

La presiunea parțială a hidrogenului de 1 atm și ținând seama că $\varepsilon^{\circ}_{H^+/H_2} = 0\ V$ expresia potențialului ε devine:

$$\varepsilon = -0,059\ pH.$$

Potențialul redox al apei, la 25°C, când apa joacă rol de reducător pe seama echilibrului (b'), este dat de relația:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{O_2/OH^-} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{p_{O_2}^{1/2}[H^+]^2}{[HOH]}$$

La presiunea parțială a oxigenului de 1 atm și ținând seama că $\varepsilon^{\circ}_{O_2/OH^-} = 1,23\ V$ expresia potențialului ε devine:

$$\varepsilon = 1,23 - 0,059\ pH$$

În ambele cazuri potențialul redox al apei este deci funcție de *pH*. Reprezentând grafic variația potențialului redox al apei în funcție de *pH* (fig. 1) se pot stabili condițiile în care

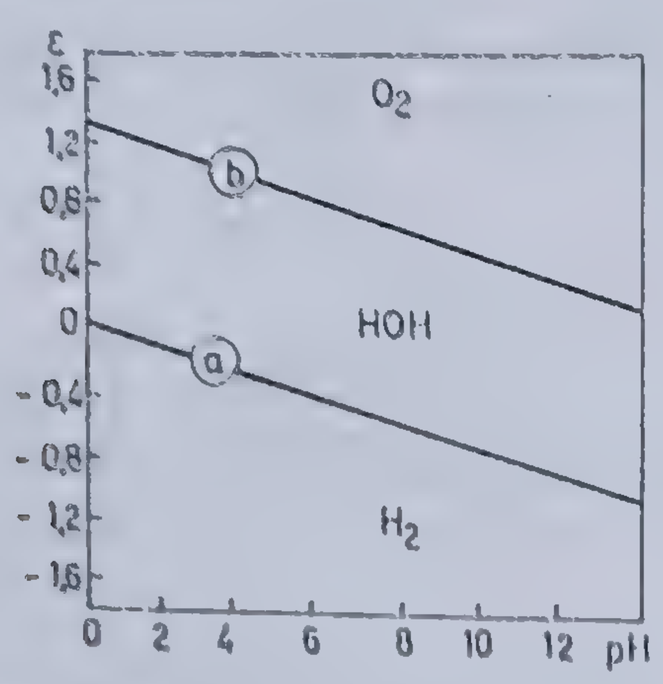


Fig. 1. Variația potențialelor de oxidoreducere a apei în funcție de *pH*

apa se reduce, se oxidează, sau este stabilă din punct de vedere al reacțiilor redox. Rezultă că datorită caracterului de amfolit redox al apei, în apă nu pot exista decât reducătorii și oxidanții care impun soluției un potențial redox, în funcție de *pH*, cuprins pe diagrama din fig. 1 între dreptele (a) și (b). Dacă acest potențial este situat deasupra dreptei (b), oxidantul care l-a impus reacționează cu apa degajându-se oxigen (v. echilibrul (c')), iar dacă este situat sub dreapta (a) reducătorul care l-a impus reacționează cu apa degajându-se hidrogen. Intervalul de potențiale redox în care apa este stabilă față de reducători și de oxidanți este deci de 1,23[V], limitele sale fiind dependente și de *pH*-ul soluției. Reacțiile (a') și (b') sînt însă reacții foarte lente, și, de aceea, în lipsa catalizatorilor, domeniul de stabilitate a apei este mai larg pentru soluțiile diluate de reducători și de oxidanți decît arată diagrama din fig. 1.

Limitînd posibilitatea existenței în soluții apoase a reducătorilor și oxidanților, caracterul de amfolit redox al apei limitează și aplicabilitatea metodelor electrochimice (potențiometrice, amperometrice, coulometrice) în soluții apoase. Din această cauză s-a dezvoltat în ultimii ani domeniul metodelor electrochimice de analiză în solvenți neapoși, putîndu-se astfel lărgi gama de potențiale redox și, implicit, extinderea acestor metode și la analiza unor reducători sau oxidanți care nu puteau exista în soluții apoase.

A. *complecși* sînt donori și acceptori de ioni sau molecule care joacă rolul de liganzi în formarea de complecși. Un număr important de a. de acest tip derivă de la policomplecși. De exemplu, policomplexul $Fe(SCN)_6^{3-}$ cedează succesiv șase liganzi SCN^-, conform echilibrelor:

$$Fe(SCN)_6^{3-} \rightleftharpoons Fe(SCN)_5^{2-} + SCN^-$$

$$Fe(SCN)_5^{2-} \rightleftharpoons Fe(SCN)_4^{-} + SCN^-$$

- - - - - - - - - - - - - - -

$$FeSCN^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^-$$

Speciile complexe intermediare polidonorului $Fe(SCN)_6^{3-}$ și poliacceptorului Fe^{3+} sînt a. complecși, deoarece pot ceda și pot accepta ligandul SCN^-. În soluția de $Fe(SCN)_3$, de exemplu, se stabilesc echilibrele:

$$Fe(SCN)_3 \rightleftharpoons Fe(SCN)_2^{+} + SCN^- \qquad (a'')$$

$$Fe(SCN)_3 + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_4^{-} \qquad (b'')$$

Însumînd echilibrele (a'') și (b'') se obține:

$$2Fe(SCN)_3 \rightleftharpoons Fe(SCN)_2^{+} + Fe(SCN)_4^{-}$$

echilibru care reprezintă o reacție de dismutație-amfoterizare de complecși. Dacă constantele succesive de stabilitate ale complecșilor implicați într-o reacție de dismutație-amfoterizare au valori suficient de diferite, concentrația liganzilor într-o soluție de amfolit complex se calculează cu relația:

$$pX = -\lg[X] = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

și nu depinde deci de concentrația amfolitului complex dizolvat în apă.

Apa ca solvent nu poate avea decît rolul de acceptor al liganzilor, ion sau moleculă, în baza unui echilibru de tipul

$$X^{z-} + n\,HOH \rightleftharpoons X(HOH)_n^{z-}$$

sau

$$X + n\,HOH \rightarrow X(HOH)_n$$

Constanta unui echilibru de acest tip este totdeauna egală cu 1 (prin convenție). Apa neputînd juca și rol de donor al liganzilor X, cum o face în cazul protonului sau al electronului, nefiind deci un amfolit complex, nu va limita existența în apă a complecșilor decît într-un singur sens. În apă nu pot exista deci complecși cu constanta de stabilitate mai mică de 1, dar pot exista complecși cu constanta de stabilitate de o valoare nelimitată în sensul celălalt, adică oricît de mare. Apa nu are deci efect de nivelare decît pentru complecși instabili, adică pentru donorii tari ai liganzilor X, care sînt sărurile complet disociate în apă, denumite *electroliți tari*.

V. și *Acidități și bazicități*

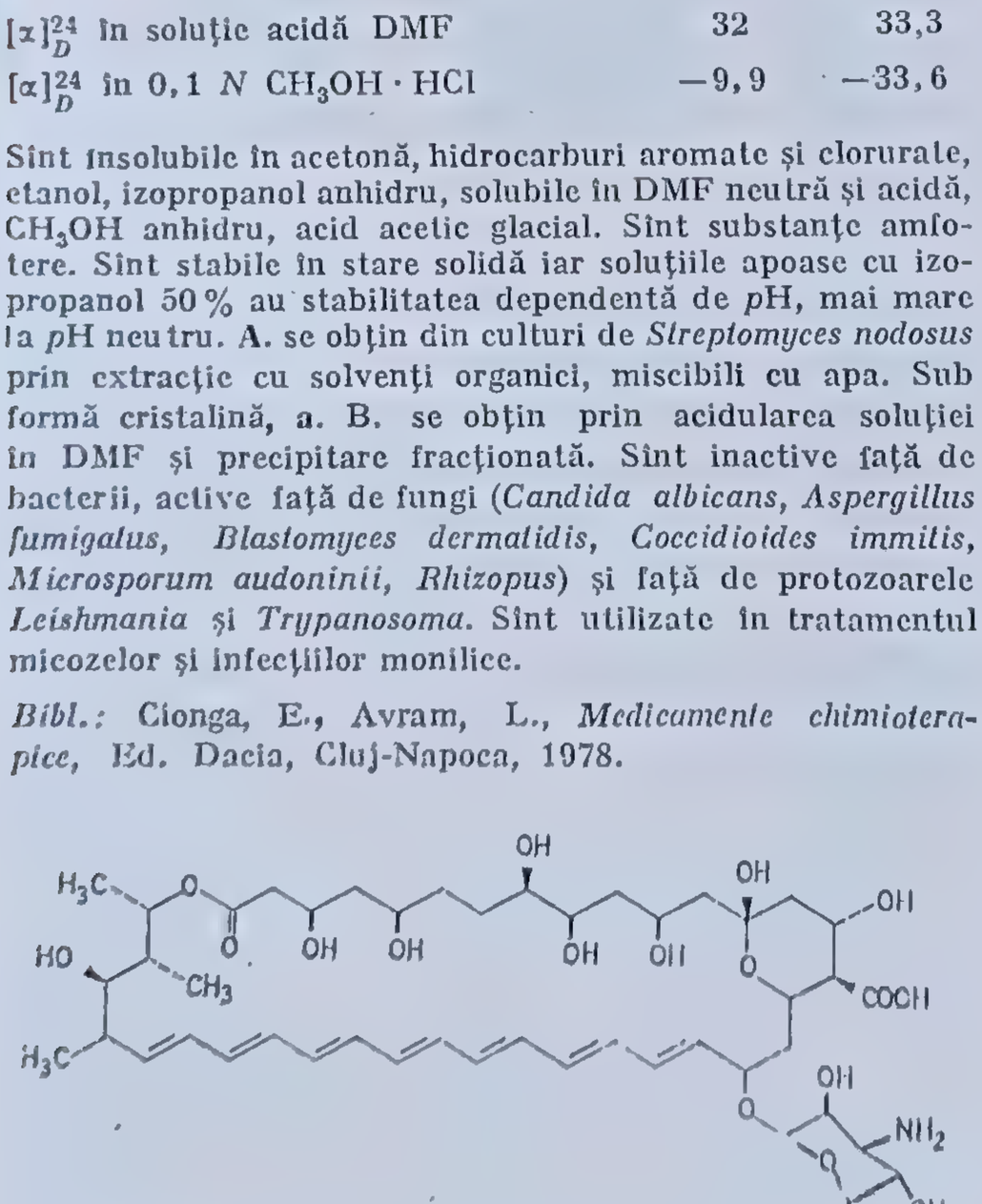
AMFOTER (caracter amfoter), proprietate a unor substanțe de a reacționa atît ca acizi cît și ca baze, în funcție de partenerul de reacție și de condiții. Exemple clasice sînt hidroxizii unor metale (aluminiu, beriliu, zinc, crom), care, fiind puțin solubili în apă, se dizolvă ușor atît în acizi, chiar slabi, formînd săruri ale cationului metalic (de obicei acvocomplex), cît și în alcalii, formînd metalați, adică săruri în care metalul se află în anion (de obicei hidroxocomplex). Astfel, hidroxidul de aluminiu în mediu acid formează cationii $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, iar în mediu bazic anioni $[Al(OH)_4]^-$. Uneori manifestarea caracterului **a.** necesită condiții mai drastice; de exemplu hidroxidul feric reacționează cu alcaliile numai la topire, formînd feriți. Dependența caracterului **a.** de condiții este ilustrată de faptul că în acid fluorhidric anhidru ca solvent chiar acidul sulfuric este o bază fiindcă fixează un proton formînd $H_3SO_4^+$. Uneori termenul se aplică și la reacțiile redox, fiind considerați *amfoteri redox* compușii care pot funcționa atît ca reducători cît și ca oxidanți, în funcție de parteneri. Totuși acest mod de utilizare a termenului este mai puțin folosit.

AMFOTERICINE, antibiotice din clasa macrolidelor heptenice, nearomatice. Se cunosc doi compuși, A și B, cu următoarele proprietăți:

	A	B
număr de legături duble conjugate	4	7
t. desc. °C	153	170
$[\alpha]_D^{24}$ în soluție acidă DMF	32	33,3
$[\alpha]_D^{24}$ în 0,1 *N* $CH_3OH \cdot HCl$	−9,9	−33,6

Sînt insolubile în acetonă, hidrocarburi aromate și clorurate, etanol, izopropanol anhidru, solubile în DMF neutră și acidă, CH_3OH anhidru, acid acetic glacial. Sînt substanțe amfotere. Sînt stabile în stare solidă iar soluțiile apoase cu izopropanol 50% au stabilitatea dependentă de *p*H, mai mare la *p*H neutru. **A.** se obțin din culturi de *Streptomyces nodosus* prin extracție cu solvenți organici, miscibili cu apa. Sub formă cristalină, **a.** B. se obțin prin acidularea soluției în DMF și precipitare fracționată. Sînt inactive față de bacterii, active față de fungi (*Candida albicans, Aspergillus fumigatus, Blastomyces dermatidis, Coccidioides immitis, Microsporum audoninii, Rhizopus*) și față de protozoarele *Leishmania* și *Trypanosoma*. Sînt utilizate în tratamentul micozelor și infecțiilor monilice.

Bibl.: Cionga, E., Avram, L., *Medicamente chimioterapice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978.



Amfotericină B

AMIDE, derivați funcționali ai acizilor carboxilici, în care grupa hidroxil a grupei carboxil se înlocuiește cu o grupă amină ($RCONH_2$) sau amină mono- ($RCONHR'$) ori disubstituită ($RCONR'_2$). **A.** se mai pot considera ca derivați acilați ai amoniacului ori ai aminelor primare sau secundare. În baza acestei definiții, **a.** se clasifică în **a.** primare, $RCONH_2$, **a.** secundare (imide), $(RCO)_2NH$, și **a.** terțiare, $(RCO)_3N$.

Nomenclatură. Numele **a.** primare se face adăugînd cuvîntul amidă ca sufix la rădăcina acidului. Regulile IUPAC recomandă utilizarea cuvîntului amidă sau carboxamidă ca sufix la numele hidrocarburii cu un atom de carbon mai puțin, deoarece cuvîntul amidă se referă la grupa $CONH_2$. Diversele moduri de denumire sînt exemplificate pe următorul exemplu:

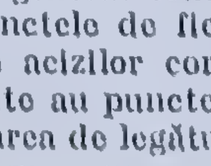
CH_3CONH_2	acetamidă
	metanamidă (IUPAC)
	metancarboxamidă (IUPAC)

A. *N*-substituite, care sînt totodată amine primare acilate, se pot denumi în două moduri: ca derivați de amină, cînd se înlocuiește litera **n** a aminei cu litera **d** și radicalul acid se denumește ca prefix; ca derivați de amidă cînd se denumește radicalul atașat de azot precedat la litera *N* cu semnificația radical legat de atomul de azot, ca în exemplul următor:

$PhNHCOCH_3$	acetanilidă
	N-fenilacetamidă

La **a.** cu doi substituenți la atomul de azot se denumesc radicalii precedați de literele *N* și *N*, folosind prefixul *di* pentru radicali identici, urmați de numele amidei nesubstituite, de exemplu:

$HCONMe_2$	*N*,*N*-dimetilformamidă
$PhNMeCOCH_3$	*N*-fenil-*N*-metilacetamidă



N-acetil-piperididă

Amidele primare intramoleculare se numesc lactame (V. *Lactame*).

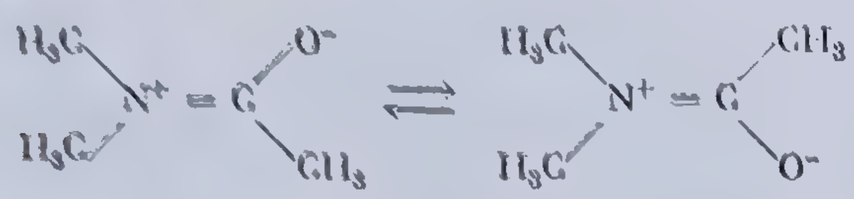
Metode de preparare. **A.** primare nesubstituite se formează prin reacția de acilare a amoniacului cu agenți de acilare uzuali: cloruri acide, anhidride, cetene, esteri. **A.** se prepară și prin încălzirea sărurilor de amoniu ale acizilor carboxilici la cca 220°C, în atmosferă de amoniac.

A. mono- sau disubstituite la azot se obțin prin reacția de acilare a aminelor primare sau secundare (V. *Acilare, Amine*). Se mai pot obține **a.** prin hidroliza parțială a nitrililor, cel mai bine cu peroxid de hidrogen în mediu alcalin la 45—55°C.

Proprietăți fizice. Formamida, $HCONH_2$, este un lichid incolor. Toate celelalte **a.** nesubstituite sînt substanțe solide cristaline. **A.** primare alifatice inferioare, C_1—C_3, sînt solubile în apă. **A.** aromatice sînt relativ insolubile în apă rece, dar se dizolvă bine la cald, de aceea se recristalizează din apă. În general toate **a.** sînt solubile în solvenți organici. Punctele de fierbere ale **a.** sînt considerabil mai înalte ca ale acizilor corespunzători. **A.** nesubstituite și monosubstituite au puncte de fierbere anormal de ridicate, indicînd formarea de legături de hidrogen între grupele NH și CO. Acest lucru se pune clar în evidență, comparînd punctele de fierbere ale acetamidei (273°C), *N*-metilacetamidei (206°C) și *N*,*N*-dimetilacetamidei (166°C). Prin reducerea gradului de asociere intermoleculară punctele de fierbere scad, deși crește masa moleculară a compusului. Legăturile de hidrogen de tipul $>N-H\cdots O=C<$ joacă un rol determinant în stabilirea configurației proteinelor (structura secundară) și a rezistenței mecanice remarcabile a poliamidelor sintetice. Comparînd punctele de fierbere ale *N*,*N*-dimetilacetamidei (166°C) și acetatului de etil (78°C), cu masă moleculară comparabilă, rezultă că, în plus față de legăturile de hidrogen, **a.** au și asociații dipol-dipol, mult mai puternice decît alte clase de compuși, conform structurii electronice discutate mai jos.

Structură. În cadrul grupării amidice se produce o conjugare a electronilor π ai dublei legături carbonilice cu electronii p nepartajați ai atomului de azot:

Această conjugare determină o scurtare a legăturii C—N de la 1,47Å în amine la 1,32Å în a., ceea ce conferă legăturii C—N din a. un caracter de dublă legătură (calculat ca fiind cca 40%). Una din consecințele caracterului de dublă legătură al legăturii carbon-azot amidice este o rotație limitată în jurul acestei legături. În stare cristalină și lichidă a. adoptă o configurație plană, de ex. pentru *N*,*N*-dimetilacetamidă, $Me_2N{-}CO{-}CH_3$,



În spectrul ^1H-RMN al dimetilformamidei (DMF) grupele metil atașate la azot nu sînt echivalente, avînd vecinătăți diferite datorită rotației limitate în jurul legăturii C—N, cum se vede în spectrul ^1H-RMN la temperatura camerei, care arată două semnale metilice.

Reacții. Datorită conjugării π—*p* a grupei amidice, grupa carbonil nu mai prezintă majoritatea reacțiilor caracteristice ale cetonelor sau aldehidelor. Pe de altă parte, dubletul de electroni al azotului fiind implicat în conjugare, a. nu mai sînt capabile de a accepta protoni și au bazicități foarte reduse: acetamida, $K_b = 3{,}1 \times 10^{-15}$, acetanilida, $4{,}1 \times 10^{-13}$. A. formează săruri foarte instabile cu acizii tari. În condiții anhidre, a. se comportă ca acizi foarte slabi și formează săruri metalice.

A. fiind derivați funcționali ai acizilor carboxilici, se transformă în acizi prin hidroliză catalizată de acizi, baze sau enzime. Reacția decurge destul de lent și cere condiții mai energice, a. fiind mai puțin reactive decît ceilalți derivați funcționali ai acizilor. Acizii carboxilici se formează și prin reacția amidelor cu acid azotos, cu degajare de azot, reacția putînd fi utilizată ca metodă analitică cantitativă:

$$RCONH_2 + HONO \rightarrow RCOOH + N_2 + H_2O$$

Deshidratarea cu anhidridă fosforică sau anhidridă acetică conduce la nitrili. A. se reduc la amine, fie catalitic la cca 200 atm și catalizator de cupru-crom-oxid, fie cu hidrură de litiu și aluminiu.

A. reacționează cu halogenii (clor, brom) și formează *N*-cloro- sau *N*-bromo-derivați.

$$RCONH_2 + Cl_2 \rightarrow RCONHCl + HCl$$

Acești compuși sînt intermediari în degradarea Hofmann. În prezență de hipoclorit sau hipobromit de sodiu, a. suferă o reacție de transpoziție, din care rezultă amine cu un atom de carbon mai puțin (degradarea Hofmann, 1881) (V. *Degradarea Hofmann*):

$$RCONH_2 \xrightarrow[-NaBr,\,-H_2O]{Br_2 + NaOH} RCONHBr \xrightarrow[-H_2O]{+HO^-} RCON\bar{B}r \xrightarrow[-Br^-]{} RCO\bar{N}{-}\ddot{N}$$

$$RCO\bar{N}{-}\ddot{N} \rightarrow RNCO \xrightarrow{H_2O} RNH_2 + CO_2$$

A. reacționează cu formaldehida în cataliză bazică cu formare de hidroximetilamide (Einhorn, 1905), care reacționează cu hidrocarburi aromatice în prezență de acid sulfuric concentrat (reacția de acilaminometilare, Nenițescu și Dimulescu, 1953):

$$CH_3CONH_2 + CH_2O \xrightarrow{OH^-} CH_3CONHCH_2OH \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[H_2SO_4]{+PhH} CH_3CONHCH_2Ph$$

A. se pot alchila sau acila la atomul de azot, deși relativ dificil. În asemenea reacții participă mai ales a. inferioare. V. și *Imide*, *Lactame*, *Peptide*, *Poliamide*, *Proteine*.

Tabelul 1

Compus	Formula	p.t.	p.f.
Formamidă	$HCONH_2$	2	193
Metilformamidă	$HCONHCH_3$		180
Dimetilformamidă	$HCON(CH_3)_2$		155
Acetamidă	CH_3CONH_2	82	222
Propionamidă	$CH_3CH_2CONH_2$	80	213
n-Butiramidă	$CH_3(CH_2)_2CONH_2$	116	216
n-Valeramidă	$CH_3(CH_2)_3CONH_2$	106	
n-Caproamidă	$CH_3(CH_2)_4CONH_2$	101	
Stearamidă	$CH_3(CH_2)_{16}CONH_2$	109	251/12
Benzamidă	$C_6H_5CONH_2$	130	288
Acetanilidă	$C_6H_5NHCOCH_3$	114	304
Benzanilidă	$C_6H_5NHCOC_6H_5$	161	117/10
Fenacetină	p-$EtOC_6H_4NHCOCH_3$	137	—

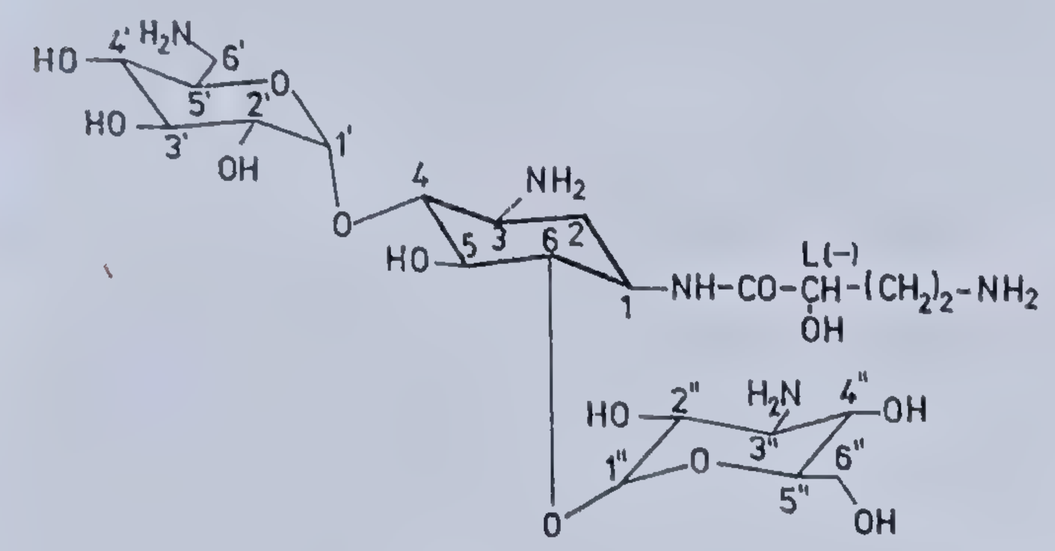
AMIDON, granule (diametrul 100—400 Å) care constau dintr-un număr mare de molecule de polizaharide asociate, depozitate în protoplasma plantelor. În celulele plantelor, a. se găsește sub formă de a. de asimilație (tranzitoriu) și de rezervă. A. de asimilație se formează în procesul de fotosinteză (în cloroplastele plantelor expuse la lumină) și este transformat prin acțiunea amilazei în dextrină și maltoză (care este hidrolizată de către maltază pînă la glucoză). Aceasta din urmă este transportată de la organele verzi spre alte elemente morfologice ale plantei, unde este folosită în procesele metabolice. A. poate fi obținut industrial din semințe de grîu, porumb, orez, cartofi, tapioca. Semințele de porumb conțin 64—78% amidon, 7—23% apă, 8—14% proteine, 3,1—5,7% grăsimi și 1,1—3,9% cenușă. Separarea a. din semințele de porumb se realizează în mai multe faze: (1) *înmuierea* — semințele de porumb decojite (umiditate 12—20%) sînt separate de impurități după care se introduc în tancuri confecționate din lemn sau alt material necorodabil, care să fie rezistent la acțiunea dioxidului de sulf și a acidului lactic. Tancurile se montează în baterii alcătuite din 8—12 unități. Semințele sînt înmuiate timp de 30—50 ore în apă (cu 0,1—0,2% dioxid de sulf; *p*H = 3,9—4,1; temperatura de 45—55°C). Se alimentează cu apă în contracurent. Apa de înmuiere, separată din sistem, conține 40—80 g/l din substanțele totale (compuși proteici 50%, acid lactic 20%, hidrați de carbon 2,5%, acid fitic 7,5% și cenușă 18%). Soluția se concentrează (la 35—55% solide) și se amestecă cu reziduurile fibroase de la măcinare, sau se concentrează (50—55% solide) și se utilizează ca mediu nutritiv pentru fermentație. Materialul înmuiat, cu 45% umiditate, trebuie să conțină mai puțin de 2% substanțe, 0,02—0,04% dioxid de sulf absorbit. Dioxidul de sulf introdus inițial pentru a inhiba creșterea microorganismelor care provoacă putrefacția determină umflarea și dispersarea matricei proteice. Înmuierea la 45—55°C favorizează creșterea bacteriilor lactice. Acidul lactic care rezultă scade *p*H-ul mediului,

lumoasă matricea proteică și suprimă creșterea altor microorganisme. Aproximativ jumătate din acid este neutralizat de produsele cu caracter bazic eliberate din porumb, realizîndu-se astfel o acțiune de tamponare (stabilizarea *p*H-ului la 3,9—4,1); (2) *degerminarea* — materialul înmuiat este măcinat în suspensie apoasă într-o moară cu o suprafață de măcinare fixă și alta mobilă (prevăzute cu proeminențe piramidale). Suspensia de porumb măcinat cu 7—8° Bé este trecută printr-o baterie de hidrocicloane, unde la partea superioară se separă germenii care sînt spălați, uscați și prelucrați ulterior; (3) *separarea de fibre* — a., endosperma și particulele fibroase se izolează la partea inferioară a hidrociclonului. Se separă a. și glutenul, iar pasta ce conține endosperma se macină din nou în mori cu piatră sau de oțel. Pasta fin măcinată conține fibre, a. și gluten. Amestecul este supus filtrărilor succesive (filtre din plăci metalice perforate pentru îndepărtarea fibrelor grosiere și filtre cu țesătură poliamidică pentru reținerea fibrelor fine). Fibrele filtrate se utilizează în hrana animalelor; (4) *separarea amidonului de gluten*. Amestecul purificat compus din a. și proteină (5—8%) este izolat de materialele solubile. Concentrația substanțelor solide se reglează prin centrifugare. Glutenul cu densitate mică (1 100 kg/m³) se separă de a. cu densitate ridicată (1 500 kg/m³) prin decantare sau centrifugare. Glutenul este concentrat, filtrat și uscat. **A.** este purificat suplimentar prin trecere printr-un set de hidrocicloane (6—10). **A.** obținut industrial se caracterizează printr-un conținut de umiditate de 10—17%, din care 8—11% reprezintă apa legată. La încălzire, granulele de **a.** absorb apa, se umflă mărindu-și volumul de cîteva ori și apoi se gelatinizează. Temperatura la care o suspensie de **a.** (inițial opacă) devine transparentă este denumită temperatură de gelatinizare. Acest parametru are o valoare specifică pentru **a.** Puterea de umflare a granulelor este o altă însușire caracteristică a fiecărui tip de **a.** Prin definiție aceasta reprezintă procentul de masă din granulele umflate raportat la masa uscată a probei (corectată pentru produsele solubile). Viscozitatea soluțiilor de **a.** fiert poate fi măsurată la o singură temperatură, sau continuu urmărind astfel și modificările care se produc în timpul fierberii și răcirii **a.** (într-un interval de temperatură). Capacitatea **a.** de a se dispersa în soluții alcaline apoase în absența încălzirii este o proprietate importantă în aplicațiile industriale. Amoniacul lichid la punctul său de fierbere (—33°C) umflă **a.** din cartofi și din porumb. Diferiți compuși organici, cum ar fi: ureea, diciandiamida, unele amide și amine, sărurile neutre (azotatul de calciu, clorura de calciu, tiocianatul de sodiu) și dimetilsulfoxidul umflă și dispersează în întregime **a.** Granulele de **a.** hidratate și distruse sînt sensibile la forfecare. Agitarea rapidă provoacă reducerea drastică a viscozității. Majoritatea sorturilor industriale de **a.** se obțin la *p*H 5—7. Variația concentrației ionilor de hidrogen în acest interval nu are o influență apreciabilă asupra comportării la fierbere a **a.** din cereale. În aplicațiile industriale și prelucrarea alimentară, **a.** se utilizează alături de alți aditivi. Efectele acestora asupra caracteristicilor de fierbere a **a.** sînt importante. Astfel, compușii polihidroxilici (ex.: dextroza și sucroza) separă apa din amidon, inhibă umflarea granulelor și modifică caracteristicile de fierbere-răcire. Fierberea atît cu zaharuri cît și cu acizi determină o gelatinizare și o îngroșare mai lentă. Pentru a preveni aceste efecte, ingredientele se adaugă după fierbere. Agenții activi de suprafață (ex.: monostearatul de glicerină, săpunurile, grăsimile) și alți aditivi pot complexa cu amiloza și inhiba tendința moleculelor liniare de a se ordona, îmbunătățind astfel stabilitatea la rece a dispersiilor de **a.** Gelurile mai moi se obțin în prezența agenților de complexare a amilozei. **A.** de porumb din care s-au extras grăsimile se gelatinizează mai ușor. Îngroșarea unor paste de **a.** și gelificarea altora este provocată de asocierea moleculelor liniare de amiloză (v. *Amiloză*). **A.** din porumb formează un gel rigid a cărui rezistență depinde de concentrația și dimensiunile moleculelor liniare și de domeniile cristaline din granulele umflate. La depozitare prelungită sau la înghețări și topiri repetate, gelul de **a.** poate suferi fenomenul de sinereză. **A.** poate fi supus reacțiilor de reticulare. Astfel, într-o suspensie apoasă cu o concentrație de 35—44% se adaugă hidroxid de sodiu (*p*H = 11) și epiclorhidrină. Amestecul de reacție se agită pînă la gradul de reticulare urmărit. Pasta de **a.** se acidulează, se filtrează, se spală și se usucă. Acizii diluați (ex.: HCl, H_2SO_4) provoacă hidroliza legăturilor glicozidice și conduc la depolimerizarea parțială sau totală a **a.** Tratamentul poate fi aplicat pentru reglarea fluidității (inversul viscozității) soluțiilor de **a.** Degradarea hidrolitică a **a.** are loc în urma hidrolizei acide. În prezent se aplică tratamente în două trepte cu acizi și enzime sau numai cu enzime, care se realizează în condiții mai blînde și cu randamente mai mari. Pentru hidroliza enzimatică se utilizează amilaza (maltamilaza și α- și β-amilaza) și amiloglucozidaze sau glucoamilaze. Prin tratamente hidrolitice sau enzimatice se obține glucoza, maltoza și dextroza. **A.** oxidat se obține prin reacții de oxidare care au ca rezultat, în prima fază, introducerea de grupe carbonilice și carboxilice. Ulterior, procesul poate conduce la scindarea legăturilor glicozidice și degradarea **a.** Pentru oxidare (*p*H = 7) se pot utiliza soluțiile diluate de hipoclorit de sodiu. Adaosul de clor activ (calculat în raport cu **a.**) variază de la 0,5 la 6,0%. După reacție, amestecul este acidulat, spălat și uscat. Produsele se remarcă printr-un grad de alb ridicat. Nitrații de **a.** se formează prin reacțiile de nitrare care au loc între **a.** și amestec sulfonitric (33% acid azotic, 64% H_2SO_4 și 3% apă; amidon : amestec acid 1 : 4; temperatură scăzută, timp scurt) sau **a.** și pentaoxid de azot. Sulfonații se obțin prin reacția **a.** cu clorurile de sulfonil în mediu de piridină anhidră. Carbonații de **a.** rezultă din reacția **a.** cu ureea și izocianați. Sulfații de **a.** se sintetizează prin reacțiile dintre **a.** și acid clorsulfonic în piridină, complecși ai trioxidului de sulf în medii de solvent sau soluții apoase alcaline. Sulfații de amilopectină (grad de susbstituție = 0,9—1,1) pot fi realizați prin tratarea cu complexul trimetilamină-trioxid de sulf. Fosfații de **a.** se prepară prin reacția la cald a **a.** cu săruri ale acidului fosforic: mono-, di- și trifosfatul de sodiu (și combinațiile acestora). S-au utilizat fosfații de litiu și potasiu. Fosfatul de sodiu se adaugă la o suspensie de **a.**, iar *p*H-ul se ajustează la 5—6,5. Amestecul se agită (15 minute), după care **a.** se separă prin filtrare. După uscare (5—10% umiditate), **a.** impregant este încălzit la 120—175°C (0,5—3 ore). După răcire, **a.** este spălat pentru separarea sărurilor reziduale și a altor substanțe solubile. Xantații de **a.** se sintetizează prin reacția **a.** cu sulfură de carbon în prezența soluțiilor apoase de hidroxid de sodiu sau potasiu. Reacția poate fi efectuată la 15—25°C prin adăugarea sulfurii de carbon la o suspensie sau dispersie de **a.** într-o soluție apoasă alcalină sau prin adăugarea alcaliilor la un amestec de **a.** și sulfură de carbon. Formiații se obțin prin dizolvarea **a.** în acid formic concentrat (50—99%) la temperatura ambiantă. În funcție de concentrația acidului se pot realiza produse cu grad de substituție între 0,4 și 2,3. Acetații de **a.** (cu grad scăzut de substituție) se sintetizează prin reacția **a.** cu anhidrida acetică sau cu acetatul de vinil. Anhidrida acetică și o soluție de hidroxid de sodiu (3%) se adaugă la suspensia de **a.** Viteza de adăugare a celor doi componenți este controlată (pentru menținerea unei alcalinități necesare reacției, *p*H-ul optim de reacție depinde de temperatură (la 20°C, *p*H = 8,0—8,4; la 38°C, *p*H = 7,0). După ce reacția este completă, produsul este acidulat, spălat și uscat. Metilamidonul se obține prin reacțiile de metilare a **a.** cu iodura de metil în amoniac lichid, folosind sodiu metalic drept catalizator. Eterii **a.**, care conțin grupe alchil cu catene mai lungi (etil-, propil-, butil- etc.), pot fi sintetizați prin tratarea suspensiilor apoase de **a.** cu halogenuri de alchil în prezența hidroxidului de sodiu (catalizator). Alilamidonul se obține prin utilizarea halogenurilor de alil (bromură sau clorură) în prezența alcaliilor. Carboximetilamidonul este produsul de reacție a

a. cu acid monocloracetic sau sarea sa de sodiu în prezență de hidroxid de sodiu. S-au mai sintetizat : hidroxietil-, hidroxipropil-, sulfoalchil-, benzil-, vinil- și un trifenilmetil-amidon. Derivații cationici ai a. sînt produse care conțin grupe aminice terțiare sau cuaternare, cu proprietăți cationactive. Dialdehidamidonul rezultă din reacția de oxidare a a. cu acid periodic. A. poate fi oxidat cu oxizii de azot, situație în care se oxidează selectiv gruparea alcoolică primară. Alți derivați ai a. au fost realizați prin reacții de grefare, folosind diferite sisteme de inițiere (fizice : ^{60}Co, înghețare, măcinare ; chimice : sisteme redox, hidroperoxizi) și monomeri (acrilonitril, stiren, acid acrilic, acrilamidă, metilmetacrilat, butadienă).

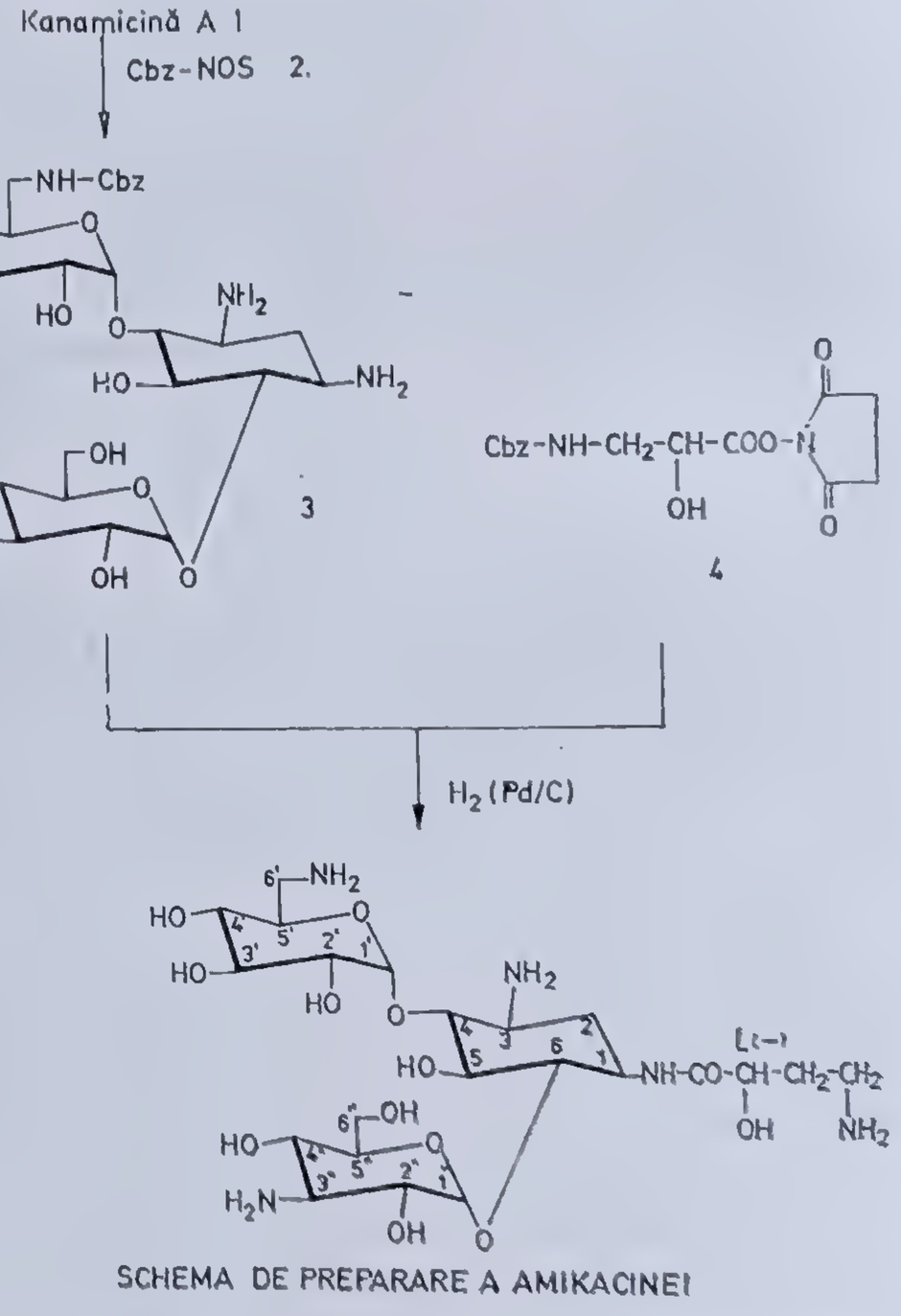
Bibl. : Jarovenko, W., *Encyclopedia of polymer Science and technology*, vol. 12, Intersci. Publ., 1970 ; *Carbohydrate and their roles*, Edit. H. W. Schultz, Avi. Publ. Connecticut, 1969 ; Lehninger, A. L., *Biochemistry*, Worth Publishers, Inc. 1970 ; Anghel, I., *Citologie vegetală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1970.

AMIKACINĂ, $C_{22}H_{43}N_5O_{13} \cdot 3/2H_2O$, 1-*N*-[L(-)-γ-Amino-α-hidroxibutiril]kanamicina A, antibiotic aminoglicozidic, masa mol. 612,63, pulbere albă, cristalină, solubilă în apă, p.t. 203—204°C, $[\alpha]_D^{25}$ + 99° (C 1 %, H_2O), spectrul IR(KBr) indică benzi de absorbție maximă la : 3350, 2930, 1640, 1580, 1350 cm^{-1}, spectrul RMN (100 MHz în D_2O, δ în ppm, *J* în Hz), 1,1—2,3 (4 H, m), 2,6—3,95 (19 H, m), 4,13 (1 H, d—d, *J* = 4,5 și 8,5), 4,97 (1 H, d, *J* = 3,5), 5,21 (1 H,



Amikacină

d, *J* = 3,5). A. este un antibiotic semisintetic, obținut de japonezi în anul 1972, sub denumirea de „BB-K8". A. se obține prin acilarea selectivă a kanamicinei A la grupa amino a C-1 al ciclului 2-desoxistreptaminic cu acidul L(—)-α-hidroxi-γ-aminobutiric (L-HABA). În molecula kanamicinei există 4 grupe aminoacilabile, 2 în restul desoxistreptaminic (DOS) și cîte una în 6-amino-6-deoxi-D-glucoza (6, AG) respectiv 3-amino-3-deoxi-D-glucoza (3, AG). Convențional, aceste 4 grupe amino s-au denumit N^1, N^2, N^3 și N^4, în ordinea reactivității cu agenții de acilare. Cea mai reactivă grupă amino, N^1, a fost considerată grupa 6'-amino din restul 6-AG al moleculei kanamicinei, ipoteză confirmată prin faptul că 6'-acilamino-kanamicina se obține cînd kanamicina se tratează cu un mol de agent de acilare. Acilarea selectivă a kanamicinei la grupa a II-a în privința reactivității, N^3, se face după blocarea grupei N^1 cu agenți de acilare. N^1 se protejează cu o grupă carbobenzoxi, care apoi se îndepărtează prin hidrogenare catalitică. N^1-carbobenzoxilarea kanamicinei (1) la grupa 6'-amino se realizează prin metoda ester activat folosind *N*-(benziloxicarboniloxi)succinimidă (2, Cbz-NOS). Produsul de reacție se purifică prin cromatografie pe schimbători de ioni Amberlite CG-50, obținînd 6'-*N*-benziloxicarbonil kanamicina (3,6'-Cbz-kanamicina). N^3-acilarea a N^1-Cbz-kanamicinei (3) decurge printr-o reacție echimoleculară cu esterul activ al *N*-Cbz-L-HABA (4), la temperatura camerei. Amestecul de reacție se supune hidrogenolizei pentru îndepărtarea grupelor protectoare de la N și γ-amino. Produsul brut de a. obținut se purifică prin cromatografie pe Amberlite CG-50 cu soluție amoniacală. Fracțiile active se combină, se evaporă în vid și reziduul se cristalizează din metanol-izopropanol, obținînd cristale aciculare de a. bază. Randamentul de obținere al a. este 6,14%. A. se utilizează în tratamentul infecțiilor provocate de *E. coli*, *Enterobacter*, *Klebsiella*, *Serratia*, *Salmonella*, *Shigella*, unele tulpini de *Proteus*, *Providencia*, A. se utilizează în septicemii, bronșectazie complicată cu infecții, pneumonii, abcese, peritonite, pielonefrite, cistite, uretrite, infecții post-operatorii. Acțiunea ototoxică, nefrotoxică și neuromusculară blocantă după doze mari este similară cu cea a kanamicinei. Eficacitatea *in vitro* este mai mare decît a kanamicinei, îndeosebi față de *E. coli*, *Serratia*, *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Salmonella*. Eficacitatea a. se datorește rezistenței față de enzimele aminoglicozido-inactivatoare (fosfotransferaze, adenintransferaze și acetiltransferaze).



SCHEMA DE PREPARARE A AMIKACINEI

AMILOZĂ, $(C_6H_{10}O_5)_n$, polizaharidă cu structură liniară, prezentă în compoziția amidonului alături de amilopectină. Este un homopolimer al D-glucozei. Unitățile de D-glucoză în formă piranozică sînt unite prin legături (1—4)-α-glucozidice. Masa mol. a a. variază între 230 000—1 100 000, funcție de proveniența amidonului utilizat pentru separare. Parametrii *K* și α din ecuația care corelează viscozitatea intrinsecă cu masa moleculară au fost determinați la 25 și respectiv 35°C pentru amiloză și triacetat de amiloză (*K* și α pentru amiloză în KCl 0,33 *N*, $1{,}13 \times 10^{-3}$ și 0,50 ; în KOH 0,5 *N*, $8{,}5 \times 10^{-3}$ și 0,76 ; pentru triacetat de a. în cloroform $1{,}06 \times 10^{-3}$ și 0,92). A. reprezintă cca 20—30 % din masa amidonului. Conținutul de a. poate fi crescut în unele plante prin modificări genetice. Metodele de fracționare a amidonului se bazează pe solubilitatea diferită a celor două componente. Procedeele cuprind fie extracția a. cu apă caldă sau alcalii, din granulele de amidon, fie precipitarea a. din soluții de

amidon. Amidonul din cartofi se dispersează într-o soluție de sulfat de magneziu (10 % amidon și 13 % sulfat de magneziu în soluție), se încălzește la 160°C timp de 15 minute. Prin răcire la 80°C se separă precipitatul de **a.** și se centrifughează. Puritatea produsului rezultat este de 90 %. În alte procedee industriale **a.** este cristalizată din dispersii de amidon de porumb prin răcire controlată (de la 95 la 30°C) și separată prin centrifugare. Izolarea cantitativă a fracțiunilor s-a realizat prin precipitarea selectivă a **a.** cu butanol-1 sau alți agenți de complexare. Amidonul (0,5—5 %) este dispersat la 105—160°C; soluția saturată cu un amestec industrial de alcooli pentilici se răcește lent (24h) și **a.** se separă prin centrifugare. În mod obișnuit, complexul umed al **a.** se redispersează în apă la fierbere și se reprecipită cu butanol-1 în formă pură. Formele cristaline ale **a.** și dimensiunile unității elementare sînt prezentate în tabelul 1. Dimensiunile unității cristaline variază în funcție de conținutul de apă.

Tabelul 1

Formele cristaline ale amilozei

Forma cristalină	Dimensiunile unității elementare, Å			Simetria cristalină	
	a	b	c		
A	necunoscute, pe axa fibrei 10,5	ortorombic			conformație elicoidală cu 6 unități de D-glucoză pe spira elicei
B	9,1	10,6	15,8		
V (complex cu butanol, cristale umede cu apă saturată cu butanol)	13,7	25,6	7,8	ortorombic	
V formă hidratată; conține apă de cristalizare, fără butanol	13,7	23,8	8,05	ortorombic	
V formă anhidră	13,0	22,5	7,9	ortorombic	

Capacitatea **a.** de a forma complecși cu molecule de dimensiuni variabile (ex. cu iodul) este atribuită conformației elicoidale în care numărul de unități structurale pe spira elicei se poate modifica de la 6 la 7. Unitățile de D-glucoză pot exista în catena macromoleculară în conformație de tip B sau 1 C. În anumite condiții, **a.** poate forma geluri sau filme. Sub formă nemodificată sau modificată chimic (di- și triacetați, tripropionați, palmitați etc.) se utilizează în industria textilă (încleiere și finisare), în industria farmaceutică (cașete, aditivi de tabletare și pansamente), în industria alimentară etc. *Bibl.: Carbohydrate and their roles*, Edit. H. W. Schultz, Avi. Publ. Connecticut, 1969; Bodea, C., *Tratat de biochimie vegetală*, Partea I, Fitochimie, Ed. Academiei R.S. România, București, 1964.

AMINE, clasă de compuși considerați ca derivînd de la amoniac, în care s-au înlocuit atomii de hidrogen cu unul, doi sau trei radicali hidrocarbonați monovalenți. În funcție de numărul de radicali prezenți în moleculă, **a.** se clasifică în primare (RNH_2), secundare (R_2NH) și terțiare (R_3N). Radicalul substituent poate fi alifatic, alicielic, aromatic sau heterociclic. **A.** secundare și terțiare care conțin radicali diferiți se numesc **a.** mixte. O amină mixtă cu radicali alchil și aril atașați la atomul de azot, ex. Me_2NPh, este considerată ca amină aromatică deoarece proprietățile sale sînt mai apropiate de acești compuși. În schimb, **a.** cu radicali aralchil, ex. $PhCH_2NH_2$, în care nucleul aromatic nu este direct legat de atomul de azot, este clasificată ca amină alifatică.

Un alt criteriu de clasificare este în funcție de numărul de grupe aminice din moleculă: diamine, triamine, poliamine.

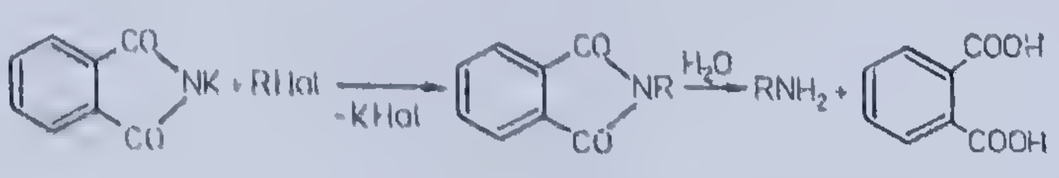
Nomenclatură. Denumirea uzuală a **a.** primare se face atașînd sufixul amină la numele radicalului alchil sau aril. Pentru **a.** secundare și terțiare se folosesc prefixele multiplicative (di, tri etc.). **A.** mixte se denumesc menționînd toți radicalii în ordinea alfabetică.

La poliamine se folosesc termenii multiplicativi înaintea sufixului amină. Regulile IUPAC recomandă utilizarea termenului amino ca prefix la numele hidrocarburii în cazul monoaminelor și ca sufix incluzînd termenul de multiplicare în cazul poliaminelor.

Stare naturală. Cele trei metilamine se găsesc în țesuturile vegetale și în excrețiile animale. Dintre celelalte **a.** primare alifatice, puține se găsesc în stare naturală. Majoritatea **a.** provin din descompunerea aminoacizilor și se numesc **a.** biogene, ca izoamilamina din leucină, izobutilamina din valină, putrescina (1,4-butandiamina) din ornitină, cadaverina (1,5-pentandiamina) din lisină, tiramina (*p*-hidroxifenetilamina) din tirosină, histamina (β-imidazoliletilamina) din histidină sau triptamina (β-indoliletilamina) din triptofan, ultimii doi compuși găsindu-se și în cornul de secară. **A.** biogene sînt substanțe foarte toxice. Derivații de etilamină au totodată o activitate parasimpaticomimetică marcată.

Metode de preparare. Alchilarea amoniacului cu halogenuri de alchil, metodă cunoscută sub numele de reacția Hofmann (1850), se efectuează în fază de vapori sau în soluție alcoolică și conduce la formarea unui amestec de **a.** primare, secundare, terțiare și săruri de amoniu cuaternar. În loc de amoniac se poate pleca de la o amină, reactivitatea crescînd treptat de la amina primară la terțiară. În această reacție se utilizează halogenuri de alchil, cu excepția celor terțiare care, în mediul bazic, reacționează preferențial cu formarea de alchene prin dehidrohalogenare. Ordinea de reactivitate a halogenurilor de alchil este iodură > bromură > clorură. În locul halogenurilor de alchil, se pot folosi cu rezultate similare sulfați de alchil. Alchilarea **a.** conduce la formarea de **a.** mixte. Alchilarea amoniacului cu alcooli se realizează în fază de vapori pe catalizatori de deshidratare, ex. alumină. Metoda se aplică mai ales la prepararea **a.** inferioare (metilamina, etilamina). Derivații halogenați aromatici și fenolii substituiți cu grupe atrăgătoare reacționează cu amoniacul (amonoliză) și formează anilinele respective la temperaturi de 150—200°C și presiuni de 20—50 at în prezență de săruri de amoniu (clorură, sulfat).

O variantă a reacției de alchilare este metoda Gabriel, care se aplică la sinteza de **a.** primare, evitînd formarea de produși polialchilați. Reacția constă în tratarea ftalimidei potasice cu derivați halogenați, urmată de hidroliză în prezență de acid clorhidric.



Naftolii sau fenolii polihidroxilici reacționează cu sulfitul de amoniu la cca 150°C și formează a. respective (reacția Bucherer, 1904).

O serie de compuși organici cu azot se reduc, formînd în principal a. primare; a. secundare și terțiare se formează în aceste reacții de reducere ca produși secundari. Nitrilii se reduc cu sodiu metalic și alcool și formează a. primare. La reducerea nitrililor în prezență de nichel Raney la cald sau de paladiu la rece se obține un amestec de a. primare și secundare, deoarece aldiminele formate în prima etapă reacționează cu a. primare și formează baze Schiff care se hidrogenează la amina secundară:

$$RCN + H_2 \longrightarrow RCH{=}NH \xrightarrow[-NH_3]{RCH_2NH_2} RCH{=}NCH_2R \xrightarrow{H_2} \longrightarrow (RCH_2)_2NH$$

Amidele se hidrogenează mai greu ca nitrilii. Reacția catalitică se face în prezență de cupru-crom-oxid.

Nitroderivații alifatici și aromatici se reduc ușor la amina primară. Reducerea se poate realiza cu metale și acizi (procedeul Béchamp folosește fier și acid clorhidric sau clorură de amoniu), catalitic sau electrolitic. Dinitroderivații aromatici se reduc selectiv la una din grupele nitro prin tratare cu sulfură de amoniu.

Oximele și hidrazonele compușilor carbonilici se reduc la a. primare. Hidrogenarea cetonelor în prezența unui exces mare de amoniac cu nichel Raney conduce la a. primare, intermediar formîndu-se imine:

$$Me_2CO + NH_3 \xrightarrow[-H_2O]{} Me_2C{=}NH \xrightarrow{H_2} Me_2CHNH_2$$

Reacția similară a aldehidelor conduce la a. secundare ca produs principal. Procesul se poate realiza și în prezență de a. și conduce în acest caz la formarea de a. secundare și/sau terțiare. Compușii carbonilici se mai transformă în a. prin metoda Leuckart, care constă în încălzirea aldehidelor sau cetonelor cu formiat de amoniu sau formamidă la 170–250°C:

$$R_2CO + HCONH_2 \longrightarrow R_2CHNH_2 + CO_2$$

Un alt grup de metode se bazează pe transpoziții ale unor derivați funcționali ai acizilor. Degradarea Hofmann constă în reacția unei amide cu hipohalogenuri alcaline, obținîndu-se o amină primară cu un atom de carbon mai puțin:

$$RCONH_2 + Br_2 + 2NaOH \longrightarrow RNH_2 + CO_2 + 2NaBr + H_2O$$

Metoda se pretează mai ales pentru sinteza a. inferioare sau heterociclice. Amidele cu mai mult de șase atomi de carbon reacționează cu randamente reduse.

În transpoziția Curtius a azidelor se formează tot o amină primară cu un atom de carbon mai puțin:

$$RCON_3 \xrightarrow[-N_2]{} RNCO \xrightarrow{+2NaOH} RNH_2 + Na_2CO_3$$

Asemănătoare cu cele două reacții menționate, degradările amidelor și azidelor, transpoziția Schmidt se aplică la acizi carboxilici care se tratează în soluție de acid sulfuric concentrat cu acid azothidric. În urma diluării cu apă și neutralizării se obține amina primară. Procedeul dă rezultate foarte bune la acizii saturați inferiori inerți față de acidul sulfuric:

$$RCOOH + H^+ \xrightarrow{H_2SO_4} RC^+(OH)_2 + HN^- - N^+ \equiv N \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RC(OH)_2 - NH - N^+ \equiv N \xrightarrow[-H^+, -N_2, -H_2O]{} RNCO \xrightarrow{+H_2O} \rightarrow RNH_2 + CO_2$$

Acizii hidroxamici sau derivații lor acilați suferă la încălzire sau la tratare cu clorură de tionil sau cu alcalii o transpoziție anionotropă la izocianați, care hidrolizează apoi cu formare de a. primare (transpoziția Lossen):

$$RCO - NH - OR' \xrightarrow{SOCl_2} RNCO \xrightarrow{+H_2O} RNH_2 + CO_2$$

Piridina prin încălzire cu amidură de sodiu la 110°C formează ușor 2-aminopiridină (reacția Cicibabin); cu exces de amidură de sodiu și la 170°C se obține 2,6-diaminopiridina. Reacția este caracteristică pentru majoritatea heterociclurilor aromatice cu azot. Benzimidazolul, izochinolina, acridina, fenantridina reacționează ușor, pe cînd chinolina, pirazina, pirimidina și tiazolul reacționează mai greu.

Proprietăți fizice. A. primare C_1-C_2 sînt gaze, cele C_3-C_{11} lichide, iar restul solide. Termenii inferiori (C_1-C_3) au miros de amoniac, termenii următori (C_4-C_7) au miros dezagreabil de pește, iar apoi mirosul se atenuează odată cu creșterea masei molare. A. superioare solide sînt inodore.

Tabelul 1

Constantele fizice ale unor amine

Compus	Formulă	p.t.	p.f.
Metilamină	CH_3NH_2	— 92,5	— 6,5
Dimetilamină	$(CH_3)_2NH$	— 96	7,4
Trimetilamină	$(CH_3)_3N$	—124	3,5
Etilamină	$CH_3CH_2NH_2$	— 80,6	16,6
Dietilamină	$(CH_3CH_2)_2NH$	— 50	55,5
Trietilamină	$(CH_3CH_2)_3N$	—114,8	89,5
n-Propilamină	$CH_3(CH_2)_2NH_2$	— 83	48,7
Di-*n*-propilamină	$(CH_3CH_2CH_2)_2NH$	— 39,6	110,7
Tri-*n*-propilamină	$(CH_3CH_2CH_2)_3N$	— 93,5	156
Izopropilamină	$(CH_3)_2CHNH_2$	—101,2	34
Diizopropilamină	$((CH_3)_2CH)_2NH$		83,6
n-Butilamină	$CH_3(CH_2)_3NH_2$	— 50,5	77,8
Di-*n*-butilamină	$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2NH$		160
Tri-*n*-butilamină	$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_3N$		214
Izobutilamină	$(CH_3)_2CHCH_2NH_2$	— 85,5	68
Diizobutilamină	$((CH_3)_2CHCH_2)_2NH$	— 70	139
Triizobutilamină	$((CH_3)_2CHCH_2)_3N$	— 21,8	191,5

Naftolii sau fenolii polihidroxilici reacționează cu sulfitul de amoniu la cca 150°C și formează a. respective (reacția Bucherer, 1904).

O serie de compuși organici cu azot se reduc, formînd în principal a. primare; a. secundare și terțiare se formează în aceste reacții de reducere ca produși secundari. Nitrilii se reduc cu sodiu metalic și alcool și formează a. primare. La reducerea nitrililor în prezență de nichel-Raney la cald sau de paladiu la rece se obține un amestec de a. primare și secundare, deoarece aldiminele formate în prima etapă reacționează cu a. primare și formează baze Schiff care se hidrogenează la amina secundară:

$$RCN + H_2 \longrightarrow RCH{=}NH \xrightarrow[-NH_3]{RCH_2NH_2} RCH{=}NCH_2R \xrightarrow{H_2} \longrightarrow (RCH_2)_2NH$$

Amidele se hidrogenează mai greu ca nitrilii. Reacția catalitică se face în prezență de cupru-crom-oxid.

Nitroderivații alifatici și aromatici se reduc ușor la amina primară. Reducerea se poate realiza cu metale și acizi (procedeul Béchamp folosește fier și acid clorhidric sau clorură de amoniu), catalitic sau electrolitic. Dinitroderivații aromatici se reduc selectiv la una din grupele nitro prin tratare cu sulfură de amoniu.

Oximele și hidrazonele compușilor carbonilici se reduc la a. primare. Hidrogenarea cetonelor în prezența unui exces mare de amoniac cu nichel Raney conduce la a. primare, intermediar formîndu-se imine:

$$Me_2CO + NH_3 \xrightarrow[-H_2O]{} Me_2C{=}NH \xrightarrow{H_2} Me_2CHNH_2$$

Reacția similară a aldehidelor conduce la a. secundare ca produs principal. Procesul se poate realiza și în prezență de a. și conduce în acest caz la formarea de a. secundare și/sau terțiare. Compușii carbonilici se mai transformă în a. prin metoda Leuckart, care constă în încălzirea aldehidelor sau cetonelor cu formiat de amoniu sau formamidă la 170–250°C:

$$R_2CO + HCONH_2 \longrightarrow R_2CHNH_2 + CO_2$$

Un alt grup de metode se bazează pe transpoziții ale unor derivați funcționali ai acizilor. Degradarea Hofmann constă în reacția unei amide cu hipohalogenuri alcaline, obținîndu-se o amină primară cu un atom de carbon mai puțin:

$$RCONH_2 + Br_2 + 2NaOH \longrightarrow RNH_2 + CO_2 + 2NaBr + H_2O$$

Metoda se pretează mai ales pentru sinteza a. inferioare sau heterociclice. Amidele cu mai mult de șase atomi de carbon reacționează cu randamente reduse.

În transpoziția Curtius a azidelor se formează tot o amină primară cu un atom de carbon mai puțin:

$$RCON_3 \xrightarrow[-N_2]{} RNCO \xrightarrow{+2NaOH} RNH_2 + Na_2CO_3$$

Asemănătoare cu cele două reacții menționate, degradările amidelor și azidelor, transpoziția Schmidt se aplică la acizi carboxilici care se tratează în soluție de acid sulfuric concentrat cu acid azothidric. În urma diluării cu apă și neutralizării se obține amina primară. Procedeul dă rezultate foarte bune la acizii saturați inferiori inerți față de acidul sulfuric:

$$RCOOH + H^+ \xrightarrow{H_2SO_4} RC^+(OH)_2 + HN^- - N^+ \equiv N \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RC(OH)_2 - NH - N^+ \equiv N \xrightarrow[-H^+, -N_2, -H_2O]{} RNCO \xrightarrow{+H_2O} \rightarrow RNH_2 + CO_2$$

Acizii hidroxamici sau derivații lor acilați suferă la încălzire sau la tratare cu clorură de tionil sau cu alcalii o transpoziție anionotropă la izocianați, care hidrolizează apoi cu formare de a. primare (transpoziția Lossen):

$$RCO - NH - OR' \xrightarrow{SOCl_2} RNCO \xrightarrow{+H_2O} RNH_2 + CO_2$$

Piridina prin încălzire cu amidură de sodiu la 110°C formează ușor 2-aminopiridină (reacția Cicibabin); cu exces de amidură de sodiu și la 170°C se obține 2,6-diaminopiridina. Reacția este caracteristică pentru majoritatea heterociclurilor aromatice cu azot. Benzimidazolul, izochinolina, acridina, fenantridina reacționează ușor, pe cînd chinolina, pirazina, pirimidina și tiazolul reacționează mai greu.

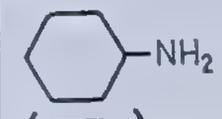
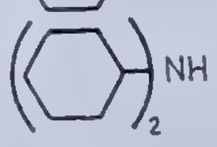
Proprietăți fizice. **A.** primare C_1-C_2 sînt gaze, cele C_3-C_{11} lichide, iar restul solide. Termenii inferiori (C_1-C_3) au miros de amoniac, termenii următori (C_4-C_7) au miros dezagreabil de pește, iar apoi mirosul se atenuează odată cu creșterea masei molare. **A.** superioare solide sînt inodore.

Tabelul 1

Constantele fizice ale unor amine

Compus	Formulă	p.t.	p.f.
Metilamină	CH_3NH_2	— 92,5	— 6,5
Dimetilamină	$(CH_3)_2NH$	— 96	7,4
Trimetilamină	$(CH_3)_3N$	—124	3,5
Etilamină	$CH_3CH_2NH_2$	— 80,6	16,6
Dietilamină	$(CH_3CH_2)_2NH$	— 50	55,5
Trietilamină	$(CH_3CH_2)_3N$	—114,8	89,5
n-Propilamină	$CH_3(CH_2)_2NH_2$	— 83	48,7
Di-*n*-propilamină	$(CH_3CH_2CH_2)_2NH$	— 39,6	110,7
Tri-*n*-propilamină	$(CH_3CH_2CH_2)_3N$	— 93,5	156
Izopropilamină	$(CH_3)_2CHNH_2$	—101,2	34
Dizopropilamină	$((CH_3)_2CH)_2NH$		83,6
n-Butilamină	$CH_3(CH_2)_3NH_2$	— 50,5	77,8
Di-*n*-butilamină	$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2NH$		160
Tri-*n*-butilamină	$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_3N$		214
Izobutilamină	$(CH_3)_2CHCH_2NH_2$	— 85,5	68
Dizobutilamină	$((CH_3)_2CHCH_2)_2NH$	— 70	130
Trizobutilamină	$((CH_3)_2CHCH_2)_3N$	— 21,8	191,5

Tabelul 1 (continuare)

Compus	Formulă	p.t.	p.f.
s-Butilamină	$CH_3CH_2CH(NH_2)CH_3$	—104,5	63
Di-*s*-butilamină	$(CH_3CH_2CHCH_3))_2NH$		135
t-Butilamină	$(CH_3)_3CNH_2$	— 67,5	46,4
n-Amilamină	$(CH_3(CH_2)_4NH_2$	— 55	104
Di-*n*-amilamină	$(CH_3(CH_2)_4)_2NH$		202
Tri-*n*-amilamină	$(CH_3(CH_2)_4)_3N$		123
Izoamilamină	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2NH_2$		95
Diizoamilamină	$((CH_3)_2CHCH_2CH_2)_2NH$	— 44	190
Triizoamilamină	$((CH_3)_2CHCH_2CH_2)_3N$		237
2-Aminopentan	$CH_3CH_2CH_2CH(NH_2)CH_3$		92
t-Amilamină	$CH_3CH_2C(NH_2)(CH_3)_2$	—105	78,5
n-Hexilamină	$CH_3(CH_2)_5NH_2$	— 19	132,7
n-Octilamină	$CH_3(CH_2)_7NH_2$		179,6
n-Decilamină	$CH_3(CH_2)_9NH_2$	17	220,5
n-Dodecilamină	$CH_3(CH_2)_{11}NH_2$	27	259,1
n-Tetradecilamină	$CH_3(CH_2)_{13}NH_2$	37	291,2
Cetilamină	$CH_3(CH_2)_{15}NH_2$		322,5
n-Octadecilamină	$CH_3(CH_2)_{17}NH_2$		348,8
Alilamină	$CH_2=CH—CH_2NH_2$		53,5
Ciclohexilamină			134
Diciclohexilamină		20	254
Anilină	$C_6H_5NH_2$	— 6,2	184,4
o-Toluidină	$CH_3C_6H_4NH_2$	— 24,4	200
m-Toluidină	$CH_3C_6H_4NH_2$	— 31,5	203
p-Toluidină	$CH_3C_6H_4NH_2$	44	200
2,3-Xilidină	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	— 15	221
3,4-Xilidină	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	51	226
2,6-Xilidină	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$		214
2,4-Xilidină	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$		216
3,5-Xilidină	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$		220
2,5-Xilidină	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	15,5	213,5
p-Cumidină	$(CH_3)_2CHC_6N_4NH_2$	— 63	225
2,4,5-Trimetilanilină	$(CH_3)_3C_6H_2NH_2$	68	234
2,4,6-Trimetilanilină	$(CH_3)_3C_6H_2NH_2$	— 15	232
α-Naftilamină	$C_{10}H_7NH_2$	50	301
β-Naftilamină	$C_{10}H_7NH_2$	110,2	306,1
Difenilamină	$(C_6H_5)_2NH$	54	302
N-Metilanilină	$C_6H_5NHCH_3$	— 57	195,7
N,*N*-Dimetilanilină	$C_6H_5N(CH_3)_2$	2,5	192,5
N-Etilanilină	$C_6H_5NHC_2H_5$	— 63,5	204,7
N,*N*-Dietilanilină	$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	— 38,8	215,5
N-Fenil-1-naftilamină	$C_{10}H_7NHC_6H_5$	62	335/258 Torr
N-Fenil-2-naftilamină	$C_{10}H_7NHC_6H_5$	108	399,5
Trifenilamină	$(C_6H_5)_3N$	126	348
N-Etil-*N*-fenilbenzilamină	$C_6H_5N(C_2H_5)CH_2C_6H_5$		286
Etilendiamină	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	8,5	116,1
1,2-Propandiamină	$CH_3CH(NH_2)CH_2NH_2$		119
1,3-Propandiamină	$H_2N(CH_2)_3NH_2$		135,5
1,3-Butandiamină	$CH_3CH(NH_2)CH_2CH_2NH_2$		143
Putrescină	$H_2N(CH_2)_4NH_2$	27	158
Cadaverină	$H_2N(CH_2)_5NH_2$	— 21	64/19 Torr
Hexametilendiamină	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	40	196
Octametilendiamină	$H_2N(CH_2)_8NH_2$	50	236
o-Fenilendiamină	$C_6H_4(NH_2)_2$	102	252
m-Fenilendiamină	$C_6H_4(NH_2)_2$	62,8	287
p-Fenilendiamină	$C_6H_4(NH_2)_2$	139,7	267
Benzidină	$H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2$	128,7	401,7

Dimetil- și trimetilamina sînt gaze. Celelalte **a.** secundare și terțiare inferioare sînt lichide. **A.** cu radicali ramificați au volatilități mai mari decît cele liniare. Densitatea **a.** este în general subunitară.

A. formează legături de hidrogen, însă foarte slabe, datorită electronegativității mici a atomului de azot. Acest lucru se reflectă și prin temperaturile de fierbere scăzute ale **a.** în comparație cu alcoolii cu aceeași masă moleculară.

A. primare (C_1-C_6) sînt miscibile cu apa, alcoolul, eterul etilic. Solubilitatea în apă începe să scadă de la hexilamină. **A.** secundare și terțiare sînt mult mai puțin solubile în apă. Dintre **a.** secundare doar compușii C_1-C_3 sînt solubili în apă, iar dintre cele terțiare doar trimetilamina se dizolvă în apă. **A.** inferioare miscibile cu apa formează hidrați stabili, pe cînd la **a.** superioare, hidrații sînt foarte puțin stabili. Temperaturile de fierbere cresc foarte mult la introducerea unei a doua grupe aminice în moleculă. Diaminele alifatice cu grupe aminice la capetele catenei, $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$, sînt lichide sau solide cu puncte de topire scăzute și sînt ușor solubile în apă. Diaminele cu număr impar de atomi de carbon au temperaturi de topire mai joase decît cele cu număr par.

Reacții. **A.** sînt substanțe bazice pentru că atomul de azot posedă electroni neparticipanți care se pot protona:

$$R_3N: + HA \rightleftarrows R_3NH^+A^-$$

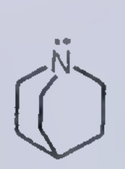
În soluție apoasă diluată **a.** formează hidroxizi total ionizați:

$$RNH_3 + H_2O \rightleftarrows RNH_3^+ + HO^-$$

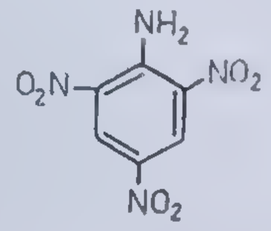
Tabelul 2

Amina	K	pK_b
Metilamină	$4{,}38 \times 10^{-4}$	3,36
Dimetilamină	$5{,}12 \times 10^{-4}$	3,29
Trimetilamină	$5{,}27 \times 10^{-5}$	4,28
Etilamină	$5{,}6 \times 10^{-4}$	3,25
Dietilamină	$1{,}26 \times 10^{-3}$	2,9
Trietilamină	$5{,}65 \times 10^{-4}$	3,25
n-Propilamină	$3{,}9 \times 10^{-4}$	3,41
Izopropilamină	$4{,}3 \times 10^{-4}$	3,37
Metildietilamină	$2{,}7 \times 10^{-4}$	3,66
Tripropilamină	5×10^{-4}	3,30
n-Butilamină	$4{,}1 \times 10^{-4}$	3,39
Izobutilamină	$2{,}6 \times 10^{-4}$	3,59
s-Butilamină	$3{,}6 \times 10^{-4}$	3,44
t-Butilamină	$2{,}8 \times 10^{-4}$	3,55
Anilină	$3{,}83 \times 10^{-10}$	9,42
Benzilamină	$2{,}0 \times 10^{-5}$	4,70
Dimetilbenzilamină	$8{,}5 \times 10^{-6}$	5,07
Dietilbenzilamină	$3{,}0 \times 10^{-5}$	4,52
o-Toluidină	$3{,}3 \times 10^{-10}$	9,48
m-Toluidină	$5{,}5 \times 10^{-10}$	9,26
p-Toluidină	2×10^{-9}	8,70
α-Naftilamină	$8{,}36 \times 10^{-11}$	10,08
β-Naftilamină	$5{,}29 \times 10^{-10}$	9,89
Piridină	$1{,}4 \times 10^{-9}$	8,85
Piperidină	$1{,}6 \times 10^{-3}$	2,80
Chinolină	$6{,}3 \times 10^{-10}$	9,20
Etilendiamină	$8{,}5 \times 10^{-5}$	4,07
Tetrametilendiamină	$4{,}1 \times 10^{-4}$	3,39
o-Fenilendiamină	$3{,}3 \times 10^{-10}$	9,48
p-Fenilendiamină	K_1 $1{,}1 \times 10^{-5}$	7,96
	K_2 $3{,}5 \times 10^{-12}$	11,46
Benzidină	K_1 $9{,}3 \times 10^{-10}$	9,03
	K_2 $5{,}6 \times 10^{-11}$	10,25
Piperazină	K_1 $6{,}4 \times 10^{-5}$	4,19
	K_2 $3{,}7 \times 10^{-9}$	8,43

Hidroxizii de amoniu neionizați nu pot exista deoarece azotul poate forma numai tetracovalență. Ca și în cazul amoniacului, hidroxizii de amoniu, în afara celor de amoniu cuaternar nu sînt stabili în stare pură, iar prin concentrarea soluțiilor apoase de **a.** echilibrul se deplasează spre stînga și se izolează doar amina. **A.** alifatice sînt mai bazice decît amoniacul și albăstresc hîrtia de turnesol. **A.** aromatice sînt mai puțin bazice ca amoniacul și sînt neutre față de turnesol. Bazicitatea **a.** mai variază și în funcție de numărul de substituenți la atomul de azot, în ordinea: amină primară < secundară > terțiară. Scăderea bazicității aminei terțiare în raport cu amina secundară a fost atribuită unui efect steric. Acest lucru este confirmat de bazicitatea foarte marcată a chinuclidinei în care datorită configurației sistemului ciclic, dubletul de electroni ai atomului de azot este disponibil pentru fixarea unui proton. **A.** aromatice de tipul picramidei (2,4,6-trinitroanilină) datorită conjugării p-π nu manifestă nici un fel de proprietăți bazice.



Chinuclidină



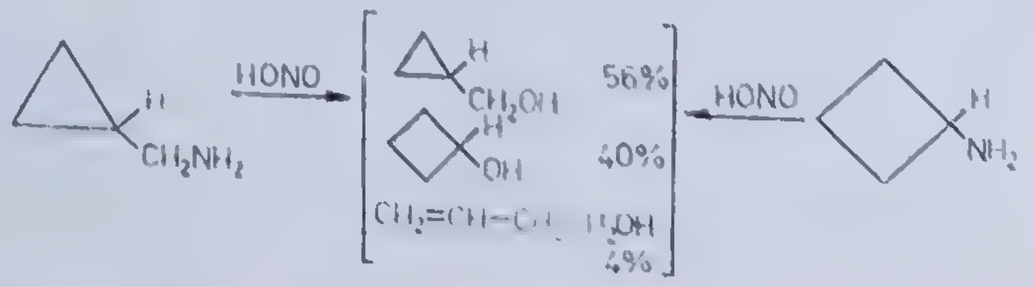
Picramidă

A. formează cu acizii anorganici săruri cristaline, solubile în apă și în general solubile și în alcooli (spre deosebire de sărurile de amoniu). Corect, acești compuși se denumesc și se scriu ca săruri de amoniu, ex. clorură de metilamoniu, $CH_3NH_3^+Cl^-$, dar se mai utilizează încă denumirea veche sub formă de compuși de adiție, clorhidrat de metilamină. **A.** alifatice formează săruri stabile, pe cînd sărurile **a.** aromatice cu acizii slabi nu sînt izolabile și hidrolizează total în soluție apoasă. **A.** alifatice superioare absorb dioxidul de carbon din aer și formează carbonați de amoniu cristalizați. Prin tratarea sărurilor de amoniu cu baze tari (hidroxizi alcalini) se pune în libertate amina respectivă. Sărurile **a.** cu unii acizi anorganici complecși, acid cloroplatinic sau acid cloroauric, sau cu acidul picric sau picrolonic sînt greu solubile în apă și servesc ca metodă de identificare a aminelor.

Bazele cuaternare de amoniu, $R_4N^+OH^-$, sînt baze tari, comparabile cu hidroxizii alcalini; ele sînt compuși cu structură ionică, izolabili în stare cristalină. Prin încălzire, bazele de amoniu cuaternar suferă degradarea Hofmann cu formare de alchene. (V. *Alchene.*)

Reacțiile în care participă **a.** sînt diferite și în funcție de tipul aminei respective. **A.** primare și secundare se acilează ușor prin reacție cu cloruri acide, anhidride, esteri sau acizi carboxilici și formează amide. **A.** terțiare nu reacționează. Procesul are numeroase aplicații în sinteză, fiind un procedeu de protejare a grupei aminice. O importanță deosebită o prezintă reacția diaminelor cu acizii dicarboxilici, din care rezultă compuși macromoleculari (V. *Poliamide*).

A. primare și secundare reacționează cu sulfoclorurile, formînd sulfonamide care constituie o clasă de medicamente cu aplicații deosebit de importante. Pe această reacție se bazează și metoda Hinsberg de diferențiere a **a.** primare, secundare și terțiare, folosind benzensulfoclorură (V. *Sulfonamide*). Acidul azotos reacționează diferit cu **a.** alifatice și aromatice. **A.** primare alifatice degajă azot în această reacție și formează alcooli avînd loc concomitent în unele cazuri și o transpoziție care implică formarea intermediară a unui carbocation (V. *Transpoziția Demianov*). În seria alicielică se produc lărgiri sau îngustări de ciclu:



A. primare aromatice formează prin reacţia cu acidul azotos în soluţii acide săruri de diazoniu relativ stabile la temperaturi scăzute (V. *Diazoderivaţi*) care au numeroase aplicaţii atît în sinteza organică, cît mai ales în domeniul coloranţilor azoici.

A. secundare alifatice sau aromatice formează nitrozamine prin reacţia cu acidul azotos. Acestea sînt în general substanţe uleioase sau solide, galbene, insolubile în apă, cu caracter neutru :

$$R_2NH + HONO \rightarrow R_2N-NO + H_2O$$

În prezenţa acizilor minerali, nitrozaminele hidrolizează şi regenerează amina. Prin reducere (cu hidrură de litiu şi aluminiu) ele formează derivaţi nesimetrici ai hidrazinei. În sistemele aromatice, în prezenţă de acid clorhidric, nitrozaminele suferă o transpoziţie (Fischer-Hepp) cu migrarea grupei nitrozo în nucleu în poziţie *para* :

Nitrozaminele provenite de la aminele inferioare sînt puternic carcinogene.

A. terţiare aromatice reacţionează cu acidul azotos şi se nitrozează în nucleu (V. *Nitrozoderivaţi*). **A.** terţiare alifatice formează nitrozamine prin expulzarea concomitentă a unei grupe alchil sub formă de compus carbonilic :

$$R_2N-CHR'_2 \xrightarrow{HONO} R_2N-NO+R'_2CO$$

A. primare şi secundare alifatice reacţionează cu clorul sau bromul şi se substituie la azot, formînd *N*-cloro- sau *N*-bromoamine. Aceşti compuşi se comportă ca amide ale acizilor hipohalogenoşi respectivi. Compuşii prezintă proprietăţi oxidante. *N*-Haloaminele acilate suferă uşor o reacţie de transpoziţie a halogenului în nucleu (Transpoziţia Orton).

A. primare şi secundare reacţionează cu sulfura de carbon la rece şi formează ditiocarbamaţi, care prin descompunere termică se transformă în *N*-alchilderivaţi ai tioureei :

$$2EtNH_2 + CS_2 \rightarrow EtNHCSS^- EtNH_3^+ \rightarrow EtNHCSNHEt + H_2S$$

O reacţie utilizată ca metodă analitică pentru identificarea **a.** primare este transformarea lor în izonitrili (prin tratare cu cloroform şi hidroxid de sodiu concentrat care formează diclorocarbenă). Izonitrilii au miros caracteristic respingător, uşor de detectat :

$$RNH_2 + CHCl_3 \xrightarrow{NaOH} RNC + NaCl + H_2O$$

A. sînt foarte sensibile la acţiunea agenţilor oxidanţi, dar conduc în majoritatea cazurilor la amestecuri de produşi.

A. terţiare formează aminoxizi prin tratare cu peroxid de hidrogen (V. *Aminoxizi*).

A. primare reacţionează uşor cu aldehidele şi ceva mai greu cu cetonele, formînd azometine sau baze Schiff (V. *Aldehide*, *Cetone*).

Reprezentanţi. Metilamina, CH_3NH_2, gaz cu miros de amoniac, foarte solubil în apă. Descoperită de Wurtz în 1849. În concentraţii mici se găseşte în multe plante şi în gudronul de la distilarea uscată a lemnului. Bază mai tare ca amoniacul, se utilizează ca intermediar în sinteza organică. Metilamina se prepară prin reacţia clorurii de amoniu cu doi echivalenţi de formaldehidă în soluţie apoasă la temperaturi de cca 100—105°C.

— *Dimetilamina*, $(CH_3)_2NH$, se prepară prin reacţia de alchilare a amoniacului cu metanol în fază de vapori ; este o materie primă utilizată la fabricarea unor accelératori de vulcanizare, în tăbăcărie, ca agent de flotaţie, stabilizator pentru benzine, absorbant de gaze acide, în sinteza de medicamente etc.

— *Trimetilamina*, $(CH_3)_3N$, se găseşte în deşeuri de peşte şi produce mirosul respingător al acestora. Se utilizează drept catalizator bazic în numeroase reacţii sau ca acceptor de acizi. Se prepară prin reacţia clorurii de amoniu cu exces de formaldehidă anhidră (obţinută din paraformaldehidă), la cca 160°C.

— *Dietilamina*, $(C_2H_5)_2NH$, intermediar utilizat în numeroase reacţii de sinteză de medicamente.

— *Toluidine*, $CH_3C_6H_4NH_2$ (*orto*, *meta*, *para*) ; se prepară din nitrotoluenii respectivi prin reducere catalitică sau prin metoda Béchamp. Se utilizează ca materii prime pentru coloranţi.

— *Fenilendiamine*, $H_2N-C_6H_4-NH_2$ (*orto*, *meta*, *para*) ; se prepară prin reducerea *m*-dinitrobenzenului şi a *o*- şi *p*-nitroanilinelor. Substanţe cristaline, foarte sensibile la oxidare. Se utilizează la fabricarea coloranţilor.

— *Difenilamina*, Ph_2NH, se prepară prin încălzirea clorurii de aniliniu cu un mic exces de anilină la 210—240° şi 6 at.

— *Trifenilamina*, Ph_3N, se poate obţine din difenilamină şi iodobenzen în prezenţă de carbonat de potasiu în nitrobenzen la fierbere. O altă variantă constă în tratarea topiturii de derivat sodat al anilinei cu bromobenzen.

V. şi *Anilină*, *Diazotare*, *Cuplare*, *Coloranţi*, *Melamină*, *Poliamide*.

AMINE ANORGANICE, NH_2-X, unde $X^- = F^-$, Cl^- Br^-, I^-, CN^-, OH^-, NO_2^-, substanţe rezultate prin înlocuirea hidrogenului din amoniac cu unul din ionii de mai sus.

— *Halogenaminele*, NH_2-X ; $X^- = F^-$, Cl^-, Br^-, I^-, substanţe lichide, cu acţiune iritantă asupra mucoaselor, instabile, posedînd structură piramidală şi hibridizare sp^3, cu azotul în vîrful piramidei. În contact cu apa hidrolizează, iar cu hidroxizii alcalini şi hidroxidul de amoniu se descompun :

$$H_2NX + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + HOX$$

Au proprietăţi oxidante şi halogenante, iar dintre ele cea mai importantă este *cloramina*, H_2NCl. Se obţin pe baza reacţiei dintre halogeni şi amoniac, în anumite condiţii, sau din acţiunea hipocloriţilor asupra amoniacului, de exemplu :

$$NH_3 + NaOCl = H_2NCl + NaOH$$

Pentru obţinerea cloraminei pure se folosesc amestecuri tampon pe bază de acetat, borat sau fosfat. Ulterior, lichidul se condensează fracţionat prin răcire cu aer lichid, cu multă atenţie, deoarece există pericolul unei explozii. În aer lichid, cloramina se condensează sub forma unor cristale incolore, p.t. −68°C, cu structură piramidală, care se descompun hidrolitic. Oxidează acidul sulfuros la acid sulfuric, deplasează iodul din ioduri, iar cu cianurile reacţia conduce la formarea clorurii de cianogen. De asemenea, este descompusă de amoniac şi hidroxizii alcalini.

— *Cianamina*, H_2N-CN, substanţă cristalină cu p.t. 40°C şi p.f. 141°C reacţionează cu apa trecînd în uree, precum şi cu acizii şi bazele, datorită caracterului amfoter.

$$HN=C=NH \rightleftharpoons N\equiv C-NH_2$$

La cald are proprietatea de a se condensa, rezultînd dicianamidă, $C_2H_4N_4$, sau triciananmină, $C_3H_6N_6$, substanţă cunoscută sub denumirea de *melamină*. Se prepară tratînd cianamida de calciu, cu acid azotic sau sulfuric :

$$CaCN_2 + H_2SO_4 = H_2N-CN + CaSO_4$$

sau încălzind tioureea $(H_2N)_2CS$ cu oxid de plumb sau oxid de mercur.

— *Hidroxilamina*, $H_2N—OH$, substanță cristalină rombică, transparentă, incoloră, foarte higroscopică, otrăvitoare și fără miros. Se purifică prin cristalizare. Miscibilă cu apa și alcoolii în orice proporție, nu se dizolvă în benzen și eter de petrol. După caracterul polar se aseamănă cu apa și amoniacul, fiind mai puțin bazică decît amoniacul și hidrazina.

$$H_2N—OH + H_2O \rightleftharpoons NH_3OH^+ + OH^-; \quad K = 6{,}6 \cdot 10^{-9} \text{ la } 25°C$$

Topită, dizolvă ioduri, bromuri și clanuri ale metalelor alcaline și azotați ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. Potențialul normal de reducere al hidroxilaminei este: —3,0 V în soluție alcalină și +0,4 V în mediu acid. Este instabilă, se descompune la încălzire slabă, iar la 100°C explodează. Hidroxizii alcalini favorizează descompunerea. Proprietățile chimice sînt: caracterul bazic, acțiunea reducătoare, oxidantă și capacitatea de a forma produși de adiție și substituție. Prin proprietățile sale se apropie de amoniac. În contact cu aerul se oxidează, iar în oxigen se aprinde. Ozonul umed o oxidează la azotat de hidroxil-aminiu, iar apa oxigenată la acid azotic. Halogenii o oxidează la azot sau la dioxid de azot. Reduce acidul selenos la selen și se aprinde în contact cu permanganatul de potasiu. Sărurile de argint sînt reduse la argint metalic, cele de mercur (II) la metal, iar cele de cupru (II) la oxid de cupru (I). În prezența reducătorilor energici, cum sînt sărurile de crom (II) sau de titan (III), se comportă ca oxidant. Anhidrida sulfuroasă este oxidată la acid sulfuric. Prin tratare cu aceste minerale formează *săruri de hidroxilaminiu* de tipul $[NH_3OH]A$; $A^- = Cl^-$, NO_3^-, NO_2^- și $[NH_3OH]_2SO_4$. Acestea sînt izomorfe cu cele de amoniu, nu sublimează, sînt mai puțin stabile, nu hidrolizează și au caracter mai acid. Sinteza hidroxilaminei se face prin electroliza acidului azotic sau a azotaților alcalini, în mediu de acid sulfuric, cu catozi de plumb sau prin descompunerea sărurilor de hidroxilaminiu cu metoxid de sodiu și alcool metilic:

$$[NH_3OH]Cl + CH_3ONa \rightarrow H_2N—OH + NaCl + CH_3OH$$

În stare pură, hidroxilamina atacă pielea, după un timp formînd bășicuțe. Se întrebuințează în chimia analitică ca agent reducător, iar în chimia organică se folosește pentru prepararea unor compuși cum sînt oximele.

— *Nitramina*, $H_2N—NO_2$, izomer cu acidul hiponazotos, cristale incolore strălucitoare, p.t. 72°C, ușor solubil în apă, comportîndu-se ca un acid monoprotic ($K = 2{,}65 \cdot 10^{-7}$), instabil chiar în soluție, cînd se descompune în N_2O și apă. Se prepară prin saponificarea nitrouretanului ($O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$) în mediu alcoolic, după care sarea de potasiu rezultată se descompune cu acid sulfuric, răcind sistemul cu gheață.

Bibl.: Marcu, Gh., Brezeanu, M., Băleă, A., Bejan, C., Cătuneanu, R., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981; Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1972.

AMINOACIZI, compuși organici care cuprind în molecula lor două grupări funcționale: carboxil și amino. Au largă răspîndire în natură, intrînd în constituția proteinelor, drept constituenți ai altor elemente celulare sau sub formă liberă.

Aminoacizii naturali

A. uzuali din proteine sînt în număr de 20. Pot fi reprezentați printr-o formulă generală $R—CH(NH_2)—COOH$, în care gruparea aminică se află în carbonul α față de carboxil. Excepție face prolina al cărei azot, deși tot în poziția α față de carboxil, face parte dintr-un inel pirolidinic, fiind o grupă aminică secundară. Fiecare aminoacid natural posedă o catenă R caracteristică.

Există mai multe criterii de clasificare a acestor **a.** după natura catenei (alifatică, aromatică, heterociclică), după numărul grupărilor —COOH și $—NH_2$, după prezența în cuprinsul catenei a grupărilor —OH, —SH. Cea mai interesantă clasificare se bazează pe polaritatea catenei și cuprinde 4 grupe:

1) *cu radical nepolar (hidrofob)*: glicina, alanina, valina, leucina, izoleucina, prolina, fenilalanina, triptofanul și metionina. Toți sînt mai puțin solubili în apă decît **a.** polari;

2) *cu radical polar neîncărcat electric (la pH=6)*: serina, treonina, cisteina, tirozina, asparagina, glutamina. Acești **a.** sînt mai solubili în apă decît cei nepolari, deoarece catena poate stabili legături de hidrogen cu apa, datorită grupărilor —OH, $—NH_2$ amidice, și —SH pe care le conțin;

3) *cu radical polar încărcat negativ (la pH=6)*: acidul aspartic și acidul glutamic;

4) *cu radical polar încărcat pozitiv (la pH=6)*: lizina, arginina, histidina.

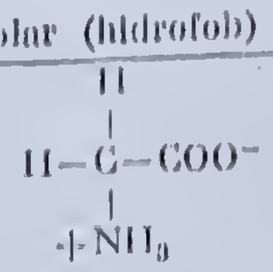
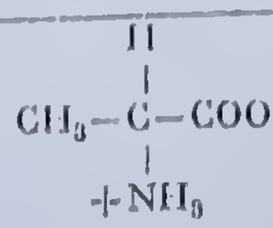
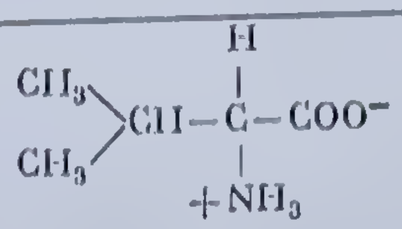
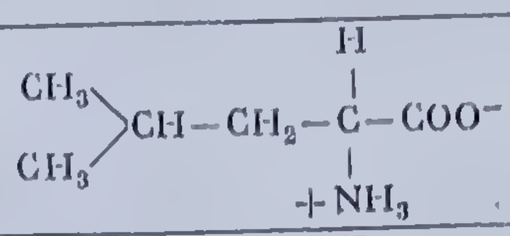
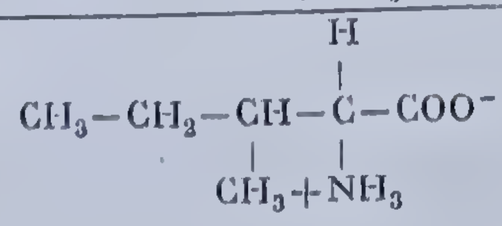
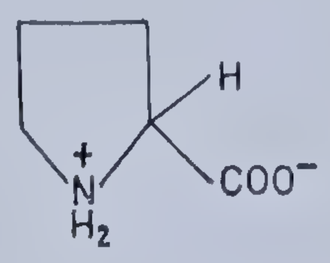
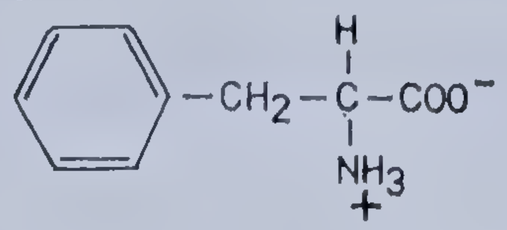
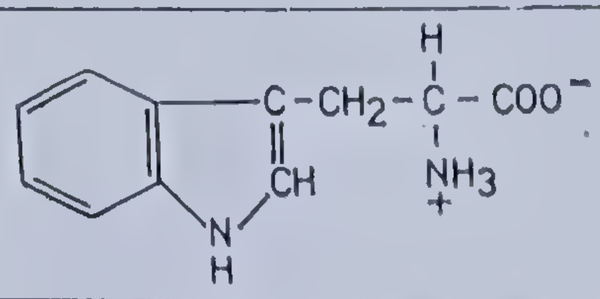
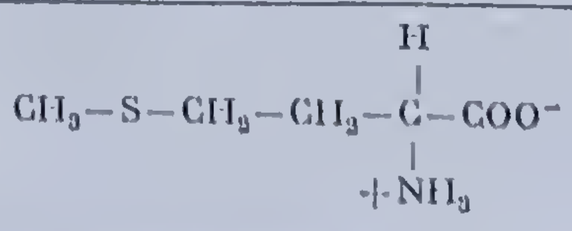
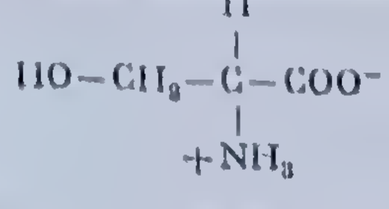
În afara acestor 20 **a.** s-a izolat un număr de **a.** din hidrolizatul unor proteine foarte specializate, toți derivînd din **a.** uzuali. Astfel, 4-hidroxiprolina a fost găsită într-o proteină fibroasă, colagen și unele proteine vegetale, 5-hidroxilizina în colagen, desmosina și izodesmosina în elastină. Structurile acestor ultimi doi **a.** pot fi considerate ca fiind formate din 4 molecule de lizină, cu catenele laterale unite într-un nucleu de piridiniu substituit. Această structură permite desmosinei și izodesmosinei să lege patru lanțuri peptidice în structuri radiare. Elastina diferă de alte proteine fibroase prin capacitatea sa de a suporta tensiuni în două direcții. În anumite proteine musculare s-au găsit unii derivați metilați și ai aminoacizilor uzuali, cum sînt: ε-*N*-metillizina, ε-*N*-trimetillizina și metilhistidina. Recent s-a descoperit prezența în protrombină a acidului γ-carboxiglutamic, cu importanță biologică considerabilă.

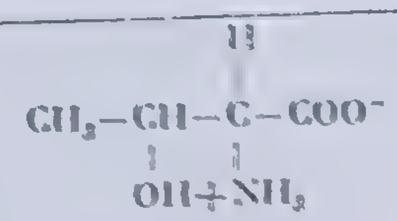
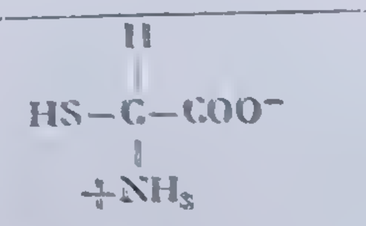
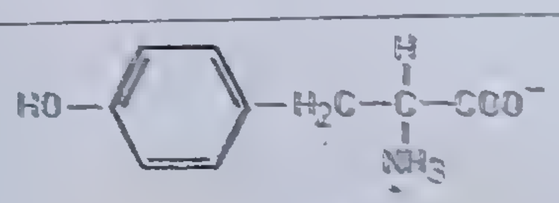
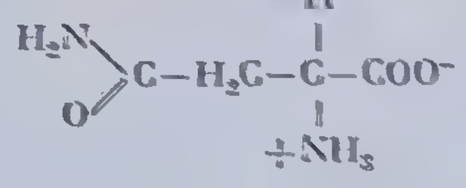
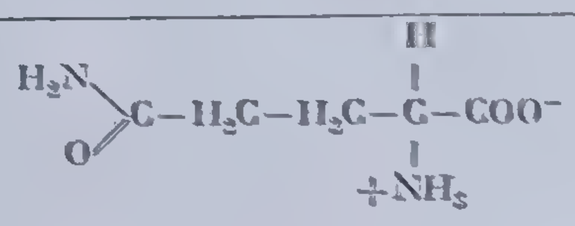
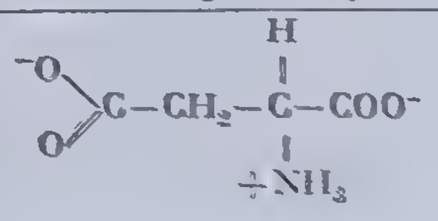
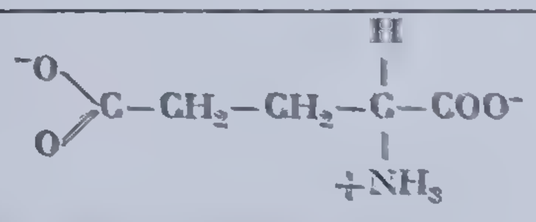
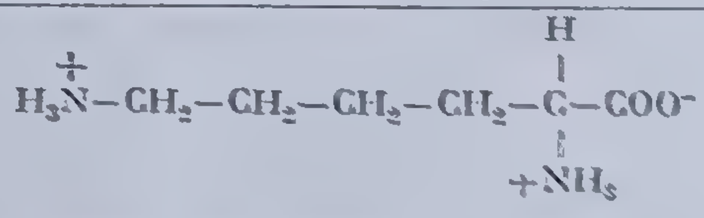
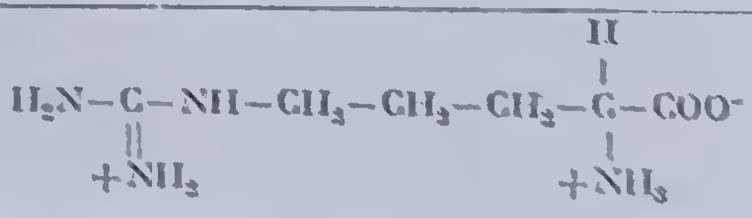
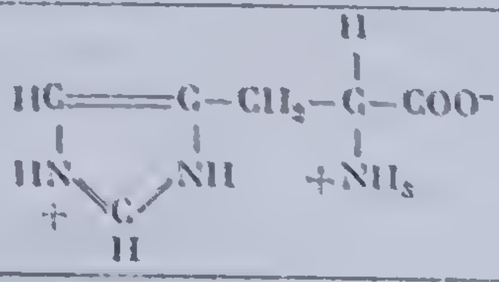
În afara celor cîțiva **a.** rari (cca 15) izolați din hidrolizatele proteice, se mai pot găsi și alții, dar numărul lor trebuie să fie mic, ținînd seama de cunoștințele genetice actuale, iar distribuția lor se va limita la o proteină dată. **A.** rari din proteine se disting de cei uzuali prin faptul că nu au o codificare prin triplet de baze (codon). În toate cazurile cunoscute ei sînt derivați ai acestora din urmă și se formează după ce aceștia au fost deja inserați în lanțul polipeptidic, în procesul de biosinteză a proteinelor.

În diferite celule și țesuturi s-au pus în evidență încă cca 150 **a.** în formă liberă (în microorganisme) sau combinată, care nu se găsesc în proteine. Majoritatea dintre ei sînt derivați ai α-aminoacizilor din proteine; unii au însă gruparea amino la carbonul β, γ sau δ față de carboxil. Importanță biochimică ca intermediari metabolici sau precursori au următorii: *sarcozina* și *betaina*, proveniți prin *N*-metilarea (mono- și respectiv trimetilarea) glicinei; β-*alanina* care intră în constituția unor dipeptide (carnozina și anserina), a acidului pantotenic și a coenzimei A; *acidul γ-aminobutiric* cu rol de transmisie a influxului nervos; *ornitina* și *citrulina* care se găsesc în special în ficat și iau parte la circuitul ureogenetic, fiind intermediari în sinteza argininei; *homoserina* și *homocisteina*, intermediari în metabolismul unor aminoacizi; *acidul* D-*glutamic* izolat din peretele celular al bacteriilor; D-*alanina* în larvele sau crisalidele anumitor insecte; D-*serina* din unii viermi. O varietate mare de **a.** ale căror funcții metabolice nu sînt definite încă, se găsesc în ciuperci și plantele superioare, unii dintre aceștia, cum sînt *canavanina*, *acidul djencolic* și β-*cianoalanina* sînt toxici pentru alte viețuitoare.

Aminoacizii esențiali (pentru om și vertebratele superioare). Cei 20 de **a.** naturali constituie *alfabetul proteinelor*. Distribuția lor calitativă și cantitativă într-o proteină determină caracteristicile chimice, valoarea ei nutritivă și funcțiile ei metabolice în organism. Dintre cei 20 **a.** care se găsesc în mod uzual în proteine, organismul uman și al vertebratelor superioare poate sintetiza un număr de 12 aminoacizi, restul

Aminoacizii existenţi în mod uzual în proteine.
Denumire, simboluri internaţionale şi formula chimică

Aminoacizi cu radical nepolar (hidrofob)	
Glicina, Gly, G	
Alanină, Ala, A	
Valină, Val, V	
Leucină, Leu, L	
Izoleucină, Ile, I	
Prolină, Pro, P	
Fenilalanină, Phe, F	
Triptofan, Trp, W	
Metionină, Met, M	
Aminoacizi cu radical polar, neîncărcat electric la $pH=6$	
Serină, Ser, S	

Treonină, Thr, T	
Cisteină, Cys, C*	
Tirozină, Tyr, Y	
Asparagină, Asn, N	
Glutamina, Gln, Q	
Aminoacizi cu radical polar, încărcat negativ la *p*H = 6	
Acid aspartic, Asp, D	
Acid glutamic, Glu, E	
Aminoacizi cu radical polar, încărcat pozitiv la *p*H = 6	
Lizină, Lys, K	
Arginină, Arg, R	
Histidină His, H	

• Prin dimerizare oxidativă trece în cistină $(H_3\overset{+}{N}-CH-S-)_2$ cu COO^-

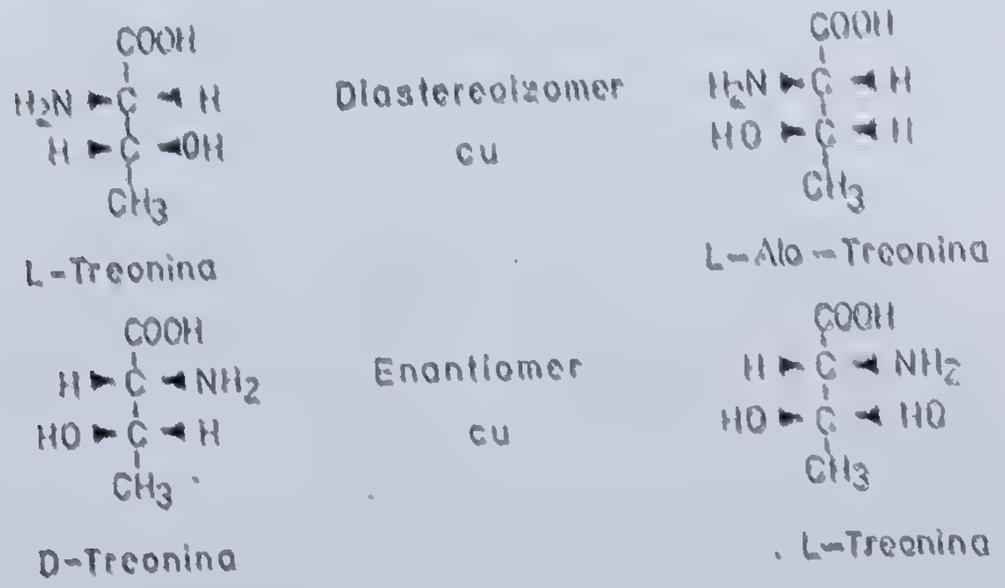
de 8 trebuie să fie furnizaţi zilnic prin hrană şi se numesc a. esenţiali.
După toate aparenţele, organismul are nevoie ca a. esenţiali să fie conţinuţi în hrană în aceleaşi proporţii şi cantităţi ca şi proteinele din organism. Fiecare meniu trebuie să furnizeze cantitatea suficientă de proteine complete pentru întreţinere, refacere şi creştere, fiindcă, spre deosebire de glucide ori lipide, organismele nu fac rezerve de aminoacizi. Majoritatea produselor animale, carnea, peştele, ouăle, laptele, brînza, conţin proteine complete. Printre vegetale sînt foarte puţine care conţin proteine complete, majoritatea sînt deficitare în lizină, treonină, triptofan. A. esenţiali nu se pot înlocui unii pe alţii.

Aminoacizi

Esenţiali	Neesenţiali
L-valină	L-alanină
L-lizină	acid L-glutamic
L-treonină	acid L-aspartic
L-leucină	L-histidină
L-izoleucină	L-cisteină
L-triptofan	Glicină
L-fenilalanină	L-ornitină
L-metionină	L-tirozină
	L-glutamină
	L-asparagină
	L-serină
	L-prolină

Caracteristici generale. Există puţini compuşi de origine naturală cu proprietăţi şi comportare atît de variate şi care să îndeplinească atîtea roluri biologice. Ei sînt în acelaşi timp :
— ioni dipolari cu un moment de dipol mare, care determină o creştere considerabilă a constantei dielectrice a mediului în care se dizolvă;
— electroliţi amfoteri solubili în apă cu capacitatea de a acţiona ca substanţe tampon în diferite domenii de *pH* ;
— cu o singură excepţie (glicina), sînt optic activi datorită faptului că posedă unul sau mai mulţi centri asimetrici ;
— sînt compuşi cu grupe reactive capabile să participe la reacţii chimice avînd ca rezultat o mare gamă de produse sintetice ca esteri, amide, amine, anhidride, polimeri, polipeptide, dicetopiperazine, hidroxiacizi, acizi halogenaţi, cetoacizi, acizi *N*-acilaţi, mercaptani, acizi cu catene mai lungi sau mai scurte decît cei naturali, compuşi cu inel pirolidinic sau piperidinic ;
— sînt liganzi ai multor metale ;
— sînt participanţi în reacţii metabolice cruciale de care depinde viaţa şi sînt substrate *in vitro* pentru o gamă largă de enzime ;
— sînt constituenţi esenţiali ai moleculelor proteice ale căror caractere specifice, biologice şi chimice sînt determinate în parte de numărul, distribuţia şi interrelaţiile aminoacizilor din care se compun.
Ei prezintă unitate şi diversitate în acelaşi timp : *unitate*, deoarece sînt α-aminoacizi cu toate consecinţele fizice care decurg din aceasta şi pentru că cei care sînt componenţi uzuali ai proteinelor au aceeaşi configuraţie optică a atomului de carbon din poziţia α, şi *diversitate* — deoarece fiecare din ei posedă o catenă diferită, care-i conferă proprietăţi unice, deosebindu-l fizic, chimic şi biologic de ceilalţi. În această dualitate, gama de a. este o reflectare parţială a lumii biologice mai mari care este la fel şi totuşi mereu alta.
Proprietăţi fizice : A. sînt substanţe incolore, cristalizate, stabile în stare solidă la temperatura camerei. Forma cristalelor este caracteristică pentru fiecare aminoacid. Se topesc la temperaturi ridicate (peste 250°C), cu descompunere ; nu pot fi distilaţi nici chiar în vid. Punctul de topire al cristalelor nu constituie un criteriu de diferenţiere între ei.
A. sînt în general solubili în apă, însă gradul de solubilitate este diferit de la un aminoacid la altul. Cei mai puţin solubili în apă sînt cisteina şi tirozina, iar cei mai solubili sînt prolina şi hidroxiprolina. Solubilitatea este determinată de caracterul mai mult sau mai puţin polar al catenei şi de *pH*, fiind minimă la punctul izoelectric.
Sînt în general insolubili în solvenţi organici, cu excepţia prolinei, care este relativ solubilă în etanol (1,6 g în 100 ml la 20°C). Sărurile lor, atît cele cu acizi (ex. : clorhidraţii şi diclorhidraţii), cît şi cele cu baze (ex. : sărurile de sodiu), sînt mult mai solubile în apă ; majoritatea clorhidraţilor sînt solubili şi în alcool. Solubilitatea a. ca şi cea a proteinelor este influenţată de prezenţa sărurilor (ex. : sulfatul de amoniu). Termenii inferiori din seria a. alifatici au gust dulceag, cei cu masă moleculară mare au gust amar.
Stereochimia aminoacizilor. Toţi a. obţinuţi prin hidroliza proteinelor (cu excepţia glicocolului) au un atom de carbon asimetric şi deci pot exista sub forma a doi antipozi optici. Treonina şi izoleucina au doi centri asimetrici şi deci au 4 stereoizomeri. În cazul treoninei s-au putut obţine toţi patru, dintre care unul este natural şi ceilalţi trei s-au obţinut sintetic. Treonina izolată din hidrolizate proteice este forma L ; imaginea ei în oglindă este forma D. Ceilalţi doi stereoizomeri (diastereozomeri) sînt forme alo. Prin sinteză chimică se obţin în general formele racemice. Scindarea acestora nu poate fi efectuată prin metoda obişnuită, cu ajutorul bazelor şi acizilor optic activi, fiindcă a. sînt acizi, respectiv baze prea slabe pentru a forma săruri stabile, cristalizabile cu aceşti compuşi. Singurul a., suficient de puternic pentru a putea fi scindat prin intermediul sării sale acide cu chinina, este acidul glutamic. Restul a. se transformă întîi în derivaţi acilaţi (de obicei formil-derivaţi) care blochează gruparea amino şi permite reacţia cu baze optic active. Mai avantajoase s-au dovedit însă metodele biochimice pentru scindarea racemicilor, folosind marea specificitate a enzimelor pentru stereoizomerii naturali. A. racemici se transformă fie în esteri, fie în derivaţi *N*-acilaţi şi apoi se supun acţiunii unor enzime, cum sînt papaina, chimotripsina sau acilazele izolate din rinichi de porc sau de şobolan, din ciuperci sau din microorganisme diferite. Enzimele catalizează numai hidroliza combinaţiei stereoizomerului L. Se obţine L-aminoacidul respectiv şi derivatul nereacţionat (esterificat sau acilat) al D-aminoacidului. Acesta din urmă, după separare, se poate hidroliza chimic, obţinîndu-se D-aminoacidul, sau se poate racemiza, după care se aplică din nou procedeul de scindare.
Activitatea optică este exprimată cantitativ prin rotaţia specifică $[\alpha]^{t°}_{D}$, $t°$ fiind temperatura, de obicei 20°C sau 25°C, ar *D* fiind lungimea de undă — de obicei linia *D* a sodiului, 589,3 nm. Activitatea optică depinde de asemenea de solvent şi, în cazul soluţiilor apoase, de *pH*. În general, rotaţia optică specifică a unui aminoacid monoaminic sau monocarboxilic este maximă la punctul izoelectric. Rotaţia specifică depinde de catena aminoacidului.
Configuraţia carbonului asimetric se pierde (racemizare) în reacţiile în care se înlocuieşte unul dintre substituenţii atomului de carbon asimetric, de ex. prin încălzirea în baze tari sau prin aminarea halogeno-acizilor. Hidroliza acidă a

proteinelor sau reacția cu bromură de nitrozil ori reacția cu acid azotos au loc cu păstrarea configurației.



S-a putut stabili că toți a. din proteinele naturale se înrudesc cu L-gliceralaldehida, și deci fac parte din seria L. În natură, în peretele celular al unor microorganisme sau în unele antibiotice (gramicidina, actinomicina D) se găsesc și numeroși a. din seria D. (În notația modernă, literele D și L se înlocuiesc cu R, respectiv S.)

Spectre de absorbție. A. uzuali din proteine nu absorb lumina în vizibil. Dintre aceștia, numai tirozina, fenilalanina și triptofanul dau spectre de absorbție la lungimi de undă mai mari de 250 nm, datorită nucleului aromatic din catenă. Fenilalanina prezintă un maxim de absorbție la 260 nm, tirozina la 275 nm și triptofanul la 280 nm. Întrucît majoritatea proteinelor conțin tirozină, măsurarea absorbției luminii la 280 nm la spectrofotometru poate constitui o metodă satisfăcătoare de dozare a concentrației proteinei într-o soluție. Cistina absoarbe la 240 nm, datorită grupării —S—S—. Toți a. absorb în UV îndepărtat.

Proprietăți electrochimice. Datorită prezenței în moleculă atît a unei grupări funcționale acide (—COOH), cît și a uneia bazice ($—NH_2$), a. sînt substanțe cu caracter amfoter. Atît în cristale cît și în soluție apoasă, moleculele lor apar sub formă de ioni dipolari (amfioni). Dovada acestui fapt s-a făcut prin difracția razelor X, determinarea constantelor de bazicitate și aciditate, a momentelor dielectrice, precum și a interpretării spectrelor Raman. Formula care reprezintă caracterul lor dipolar rezultă prin reacția protolitică intramoleculară:

$$H_2N—CHR—COOH \rightarrow \overset{+}{H_3}N—CHR—COO^-$$

În prezența acizilor sau bazelor, a. funcționează ca substanțe tampon. Dacă la soluția aminoacidului se adaugă un acid tare (HCl), protonii săi sînt consumați, dînd un acid slab:

$$\overset{+}{H_3}N—CHR—COO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons \overset{+}{H_3}N—CHR—COOH + H_2O$$

În prezența unei baze tari, ionii OH^- sînt consumați, formîndu-se o bază slabă și îndeplinind astfel funcția de tampon:

$$\overset{+}{H_3}N—CHR—COO^- + OH^- \rightleftharpoons H_2N—CHR—COO^- + H_2O$$

Amfionul dipolar nu migrează în cîmp electric; în mediu acid însă aminoacidul se află sub formă de cation și va migra către anod iar în mediul bazic, către catod. A. dicarboxilici și diaminici sau cu alte grupări ionizabile (acidul glutamic, acidul aspartic, lizina, arginina, tirozina, histidina etc.) migrează și în soluții neutre, în funcție de caracterul care predomină, acid sau bazic.

În legătură cu caracterul amfoter al a. foarte importantă este noțiunea de punct izoelectric (pI_i), care este pH-ul la care soluția apoasă conține anioni și cationi ai aminoacidului în proporție egală:

$$pI_i = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

Valoarea punctului izoelectric depinde de valoarea constantelor de ionizare: K_1 pentru funcția carboxil și K_2 constanta de ionizare pentru funcția amină; pK_1 și pK_2 se determină titrimetric.

Fiecare aminoacid este caracterizat prin propriul său pI_i izoelectric, la care toate sarcinile electrice din moleculă se neutralizează (toată cantitatea aminoacidului este sub forma lui amfionică), iar aminoacidul nu migrează în soluție sub influența cîmpului electric. Punctul izoelectric al a. monoamino monocarboxilici este situat în vecinătatea pH-ului neutru, fiind însă întotdeauna sub 7, deoarece grupa —COOH este mai puternic ionizată decît gruparea $—NH_2$.

pI_i pentru aminoacizii frecvent întîlniți în proteine

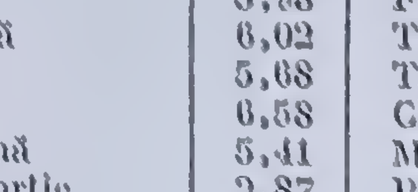
Aminoacid	pI_i	Aminoacid	pI_i
Glicină	5,97	Lizină	9,74
Alanină	6,02	Histidină	9,15
Valină	5,97	Arginină	10,76
Leucină	5,98	Fenilalanină	5,98
Izoleucină	6,02	Tirozină	5,65
Serină	5,68	Triptofan	5,88
Treonină	6,58	Cisteină	5,06
Asparagină	5,41	Metionină	5,75
Acid aspartic	2,87	Prolină	6,10
Acid glutamic	3,22		

La punctul izoelectric solubilitatea aminoacidului respectiv este minimă, deoarece momentul de dipol mare al amfionului duce la o puternică atracție între moleculele din cristal.

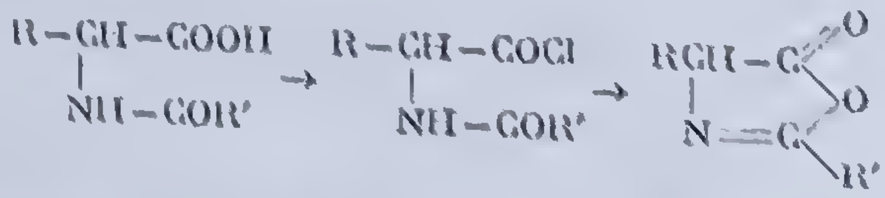
Proprietățile chimice ale aminoacizilor. Reacțiile caracteristice ale a. sînt cele ale grupelor funcționale, adică ale carboxilului din poziția α, ale grupei amino din poziția α și cele prezente în catenă.

Din cauza proprietăților soluțiilor de a. de a nu-și varia pH-ul, cînd li se adaugă un acid sau o bază, comportîndu-se ca soluții tampon, ei nu pot fi titrați prin metodele acidimetrice sau alcalimetrice uzuale. Titrarea cu baze în prezență de indicatori sau potențiometrie este posibilă dacă se adaugă soluției un exces de formaldehidă care blochează funcția amino, transformînd-o în bază Schiff (v. mai jos).

A. dau cu ionii cuprici și ai altor metale tranziționale săruri complexe interne sau chelați, colorați, greu solubili, stabili. Aceștia au structuri ciclice fără tensiune, în care aminoacidul ocupă două poziții coordinative ale metalului, una prin oxigen, alta prin perechea de electroni neparticipanți ai grupei amino de tipul:

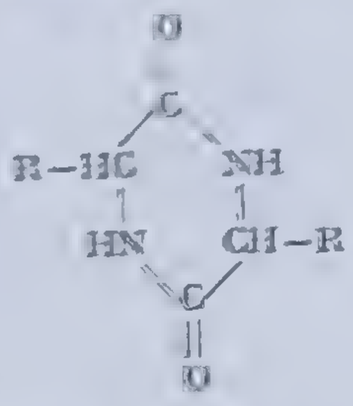


Funcția carboxilică a tuturor a. participă la reacții ce duc la formarea de cloruri acide, esteri, amide. Clorurile acide (obținute prin tratarea cu PCl_5) a aminoacizilor suspendați în clorură de acetil se obțin numai sub formă de clorhidrați și sînt foarte reactivi. Derivații *N*-acilați ai a. în aceleași condiții formează și ei cloruri acide care elimină însă HCl și dau azlactone:



Esterii se obțin sub formă de clorhidrați, prin tratare directă cu metanol sau etanol saturați cu acid clorhidric gazos. Esterii a. inferiori se pot distila la presiune redusă. Ei au caracter

lumir. dul de grupa $-NH_2$, gruparea $-COOH$ fiind blocată. La încălzire sau încălzire, esterii a. se transformă în poliţegăidăr şi în 2,5-dicetopiperazine-1,4-disubstituite:



Esterii se pot reduce prin hidrogenare catalitică sau cu sodiu şi alcool, cu hidrură de litiu şi aluminiu, cu borohidrură de sodiu etc., dînd α-aminoalcooli:

$$H_2N-CHR-COOR' \xrightarrow{H_2} H_2N-CHR-CH_2OH$$

Esterificarea a. cu etanol sau alcool benzilic este adesea utilizată pentru a proteja gruparea carboxil în cursul sintezei chimice a peptidelor.

Sub acţiunea aminoacidului sau a aminelor, a. şi esterii lor dau naştere la amino-amide $H_2N-CHR-CONH_2$.

Atunci cînd gruparea $-COOH$ reacţionează cu gruparea $-NH_2$ din altă moleculă de aminoacid se obţine o legătură amidică de tip special, legătură peptidică:

$$H_2N-CHR-COOH + H_2N-CHR'-COOH \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons H_2N-CHR-CO-NH-CHR'-COOH$$

dipeptidă

Pot reacţiona mai multe molecule de aminoacid în acest fel, obţinîndu-se un lanţ sau o catenă polipeptidică. Compuşii cu număr mare de resturi de a. sînt proteine (v. *Proteine*). Această proprietate de a se combina între ei dînd naştere polipeptidelor şi proteinelor este una din cele mai importante caracteristici ale a.

Funcţia $-NH_2$ din a. poate lua parte la diferite alte tipuri de reacţii. Astfel, prin tratare cu cloruri acide sau anhidride, se obţin derivaţi acilaţi. Acest procedeu se foloseşte de obicei pentru a proteja funcţia α-aminică în timpul sintezei chimice a peptidelor:

$$C_6H_5-COCl + R-CH(NH_2)-COOH \rightarrow R-CH(NH-CO-C_6H_5)-COOH$$

Se mai pot folosi sulfoclorurile aromatice, cloroformiaţii de alchil, în special cei de benzil sau *t*-butil, sau chiar acidul formic.

Derivatul benziloxicarboxilic $PhCH_2O-CO-NH-CHR-COOH$ corespunzător aminoacidului (numit şi derivat carbobenzoxi) sau *t*-butiloxicarbonilic (*t*-BOC-derivatul) $Me_3C-O-CO-NH-CHR-COOH$, sînt cei mai comuni derivaţi protejaţi ai α-aminoacizilor. Cînd prepararea lor se efectuează în condiţii suficient de blînde, configuraţia atomului de carbon este conservată, dar în condiţii mai energice are loc o racemizare.

Prin acilare, grupa NH_2 pierde caracterul ei bazic, iar a. acilaţi, de tipul acidului hipuric, sînt acizi de tăria acizilor carboxilici obişnuiţi. În prezenţa hidroxizilor, a. se combină cu CO_2, dînd derivaţi ai acidului carbonic.

$$R-CH(NH_2)-COOH + CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow \left[R-CH(NH-COO)-COO\right]Ba$$

Reacţii de acest tip au probabil loc în cazul transportului dioxidului de carbon de către hemoglobină.

A. se pot alchila la grupa $-NH_2$ prin metode uzuale (cu iodură sau sulfat de metil în prezenţa unui hidroxid alcalin). Derivaţii metilaţi cuaternari ai a. sînt denumiţi betaine. Reprezentantul cel mai cunoscut, betaina, este derivatul trimetilic al glicinei şi se obţine din acid clorhidric şi trimetilamină:

$$HOOC-CH_2Cl + N(CH_3)_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow HOOC-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3\,Cl^- \xrightarrow{-HCl} {}^-OOC-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3$$

Betaina este mult răspîndită în plante, de exemplu în sfeclă (*Beta vulgaris*), acumulîndu-se în melasă în timpul extracţiei şi purificării zahărului. Se găseşte şi în muşchii multor nevertebrate. Originea şi funcţia betainei în organismul animal nu sînt clare. Cel puţin parţial, ea provine din hrana vegetală. Sînt indicaţii că betaina s-ar forma din glicină prin transmetilare (grupele metil fiind furnizate de metionină) şi din colină. Se mai întîlnesc şi alte betaine ale histidinei, triptofanului, prolinei, hidroxiprolinei şi ornitinei. Betainele, fiind săruri cuaternare de amoniu, suferă prin încălzire transpoziţia de tipul degradării Hofmann; reacţia este reversibilă.

$$(CH_3)_3\overset{+}{N}-CHR-COO^- \rightleftharpoons (CH_3)_2N-CHR-COOCH_3$$

O reacţie mult folosită a aminoacizilor este cea cu bromură de nitrozil sau cu acid azotos în soluţie acidă, obţinîndu-se hidroxiacizii corespunzători şi degajîndu-se azot:

$$H_2N-CHR-COOH \xrightarrow{ONOH} HO-CHR-COOH + N_2 + H_2O$$

Această reacţie se foloseşte în chimia analitică pentru dozarea cantitativă a grupării libere NH_2 din a. şi proteine, măsurînd volumul de azot eliberat (metoda Van Slyke). În soluţie de HCl sau HBr se formează prin această reacţie acizii cloruraţi sau bromuraţi respectivi. Esterii α-aminoacizilor dau cu acid azotos diazo-esteri, de ex. esterul diazoacetic

$$EtOOC-CH_2-NH_2 + HNO_2 \rightarrow EtOOC-CHN_2 + 2H_2O$$

Prin tratamente termice, a. se descompun, dînd diferiţi compuşi, în funcţie de poziţia grupării $-NH_2$ faţă de $-COOH$. Astfel α-aminoacizii dau 2,5-dicetopiperazine (v. mai sus); β-aminoacizii duc la acizi nesaturaţi prin eliminare de NH_3:

$$H_2N-CHR-CH_2COOH \xrightarrow{-NH_3} RCH=CH-COOH$$

γ- şi δ-aminoacizii elimină uşor apa intramolecular dînd lactame:

$$R-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-COOH \rightarrow R-CH(NH)-CH_2-CH_2$$

(cu închiderea unui ciclu între NH şi CO)

Prin distilare uscată, în prezenţa hidroxidului de bariu ori sub acţiunea enzimelor de putrefacţie, a. se decarboxilează, conducînd la amine:

$$H_2N-CHR-COOH \xrightarrow{-CO_2} R-CH_2-NH_2$$

Prin topire cu hidroxid de potasiu, ei suferă descompuneri adînci, ducînd la acizi graşi şi amoniac sau amine.

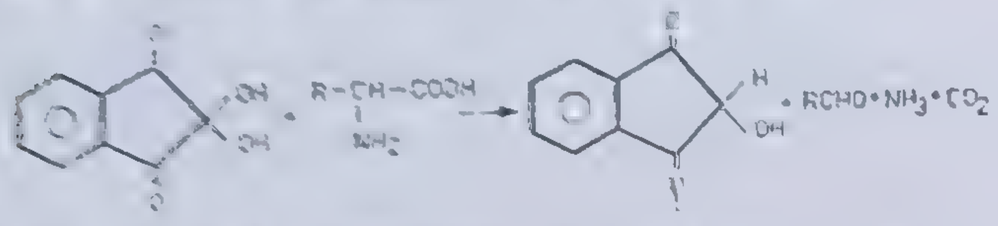
Cu anumiţi agenţi oxidanţi, a. suferă degradări, dînd aldehidele imediat inferioare sau nitrilii corespunzători.

$$R-CH(NH_2)-COOH \nearrow R-CHO + NH_3 + CO_2$$

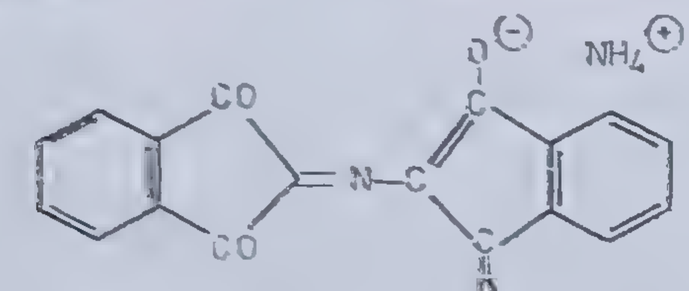
$$\searrow R-CN + CO_2 + H_2O$$

O reacţie caracteristică a a. este cea cu ninhidrina (hidratul triacetohidrindenului). Se formează compuşi coloraţi în

albastru cu majoritatea α-aminoacizilor; excepție fac prolina și hidroxiprolina care formează compuși galbeni. În prima fază se produce o degradare oxidativă a a. la aldehide;



Prin condensarea ceicalcoolului cu o nouă moleculă de ninhidrină și cu amoniac se formează produsul colorat. Una din structurile posibile ale acestuia este următoarea:



Reacția cu ninhidrină are o mare importanță în chimia analitică, servind la recunoașterea și dozarea a.

Identificarea și dozarea aminoacizilor. Pentru identificarea și dozarea α-aminoacizilor se folosesc o serie de metode și anume:

— reacții de culoare: cea mai importantă este reacția α-aminoacizilor cu ninhidrina (v. mai sus). Compușii de culoare albastră au maximum de absorbție la 570 nm. Prolina și hidroxiprolina dau cu ninhidrina compuși galbeni cu maxim de absorbție la 440 nm. Adaosul de compuși de cadmiu stabilizează culoarea.

— măsurarea absorbției în ultraviolet se poate folosi pentru dozarea a. aromatici, în amestec cu alți a. Citirea se face la lungimea de undă de 260 nm pentru fenilalanină și 280 nm pentru tirozină și triptofan.

— metode cromatografice (V. *Cromatografie*).

Dozarea a. dintr-un amestec atît de complex cum este de exemplu un hidrolizat proteic a fost extrem de greoaie pînă la descoperirea cromatografiei. Marea dezvoltare în chimia a. din ultimii ani a fost ușurată prin elaborarea metodelor sensibile, selective, precise, care s-au dovedit a fi metodele cromatografice. Se folosesc toate variantele acestei tehnici: cromatografia de partiție (pe hîrtie și pe strat subțire), cromatografia de schimb ionic, cromatografia de difuzie în gel (gelfiltrare, site moleculare), cromatografia gazoasă a derivaților a., cromatografia lichidă de înaltă presiune.

În cromatografia de partiție există o strînsă dependență între constituția catenei unui aminoacid și viteza sa de migrare. Cei cu catene hidrofobe mai mari (valina, leucina, izoleucina, fenilalanina, tirozina, triptofanul, metionina) migrează mai repede decît cei cu catene hidrofobe mai scurte (alanina, glicina, prolina) și decît cei cu catene hidrofile (cisteină, serină, treonină, acid aspartic, acid glutamic, lizină, arginină, histidină). Migrarea diferențiată a a. este determinată de afinitatea mai mare pe care o au a. cu catene hidrofile pentru faza staționară (apoasă) și cei cu catene hidrofobe pentru faza mobilă (solvent organic). În cazul amestecurilor complexe de a. se folosește cromatografia bidimensională, folosindu-se un amestec de solvenți organici cu migrare într-un sens și un alt amestec de solvenți pentru sensul perpendicular pe primul. A. se dozează prin tratare cu o soluție de ninhidrină, la cald, eluția fiecărui spot colorat într-un solvent al compusului cu ninhidrină, stabilizarea acestuia prin combinații cu săruri de cadmiu și citirea absorbției la o lungime de undă de 570 nm la un spectrofotometru.

Separarea cromatografică pe schimbători de ioni are loc datorită afinității diferite a a. pentru schimbătorii de ioni, în funcție de constantele de disociere a grupărilor —COOH și —NH_2. Eluția a. reținuți în coloană se face cu solvenți cu valori de *p*H crescînde (în gradient de *p*H); eluția a. se va face în ordine inversă afinității lor pentru schimbătorul de ioni folosit. S-au elaborat două tehnici: una folosind un colector automat de fracțiuni și a doua, folosind un analizor automat de a.

În cazul cromatografiei de difuzie pe gel, a. cu moleculă mai mică și mai hidrofili difuzează în gel și sînt mai puternic reținuți, cei cu molecule mai mari rămîn în apa dintre particulele de gel și ies mai repede de pe coloană.

În electroforeză sau ionoforeză, separarea are loc sub acțiunea unui cîmp electric. A. se separă în funcție de valoarea constantei lor de disociere la un anumit *p*H dat. Se folosește de obicei *p*H-ul 4,0 la care separarea este netă pentru toți a. (în condițiile unei tensiuni electrice mari, 70 volți/cm).

Indiferent de metoda de separare, prelucrarea probelor cu ninhidrină și citirea absorbției la 570 nm este procedura finală comună.

Pentru dozări exacte, în special pentru stabilirea unor mecanisme de reacție sau unor căi de metabolizări sau de biosinteză se aplică metoda diluției izotopice. (v. *Izotopi*).

Determinări microbiologice. Există două tipuri de metode microbiologice folosite la dozarea a. În cazul primei metode se compară gradul de dezvoltare a unui microorganism dependent de aminoacidul ce urmează să fie dozat, cu o curbă de dezvoltare prestabilită în funcție de concentrația aminoacidului. Microorganismele folosite sînt mutanți care au pierdut capacitatea de a-și sintetiza aminoacidul în cauză și creșterea lor a devenit dependentă de prezența aminoacidului în mediu (creșterea este proporțională cu concentrația). Intensitatea creșterii se poate determina și prin dozarea unui metabolit caracteristic (de obicei acidul lactic) prin nefelometrie, prin citirea diametrelor zonelor de creștere (pe mediu solid) etc. Astfel leucina, izoleucina, valina, acidul glutamic și triptofanul se pot doza cu tulpina *Lactobacillus arabinosus* 17—5 (ATCC 8014); lizina, fenilalanina, histidina, serina, prolina, glicina, acidul aspartic, metionina, cistina și tirozina cu *Leuconostoc mesenteroides* P60 (ATCC 8042), alanina cu *Leuconostoc citrovorum* (ATCC 8081).

Al doilea tip de dozare microbiologică se bazează pe faptul că unele microorganisme conțin enzime specifice de degradare pentru anumiți a., de exemplu decarboxilaze care catalizează decarboxilarea aminoacidului cu degajare de CO_2. Se măsoară cantitatea de CO_2 degajată în condiții de lucru bine determinate, care este proporțională cu concentrația aminoacidului în probă.

Metodele din prima categorie sînt selective dar destul de laborioase și au o eroare medie de $\pm 10\%$. Ele se aplică în lipsa unei metode chimice specifice. Al doilea grup de metode sînt mai selective și precise. Ele constituie o posibilitate de stabilire cu precizie a identității unui aminoacid și a concentrației sale, în amestec cu oricare din ceilalți aminoacizi sau cu alte substanțe înrudite.

Metode de preparare. Datorită importanței crescînde a a. atît pentru cercetările biochimice, nutriționale și microbiologice (incluzînd aici și culturile de țesuturi), cît și pentru utilizarea lor în preparate farmaceutice, alimente și furaje, s-au dezvoltat o multitudine de metode de preparare în laborator și în industrie. În prezent a. pot fi obținuți prin izolarea lor din hidrolizatele acide, bazice sau enzimatice ale proteinelor, prin sinteze chimice și prin biosinteză.

Din hidrolizatele proteice, a. se pot izola folosind adsorbția pe cărbune activ, pămînturi adsorbante, schimbători de ioni, cromatografie de partiție, electroforeză, coprecipitare cu reactivi specifici. În timpul hidrolizei acide, triptofanul este degradat aproape complet; el se separă din hidrolizatele alcaline. Serina și treonina sînt și ele distruse parțial în condițiile hidrolizei acide. De asemenea, în timpul hidrolizei acide și alcaline, a. se racemizează parțial. Prin hidroliză enzimatică se obțin a. optic activi cu configurația L.

Izolarea din hidrolizatele proteice a servit la prepararea industrială a multor a., cum sînt: acidul glutamic, lizina, cisteina, arginina, triptofanul, tirozina.

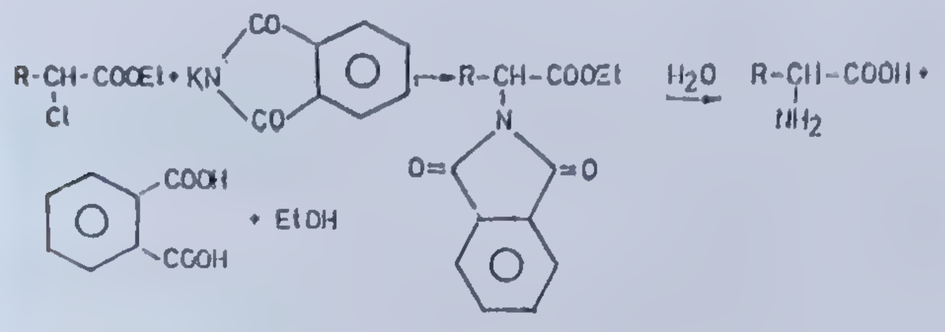
Diferiţii a. izolaţi din proteine au fost obţinuţi şi prin sinteză chimică, la început în scopul stabilirii sau confirmării structurii, apoi cu scop preparativ. Mai jos se vor prezenta principiile pe care se bazează cele mai generale metode de sinteză ale α-aminoacizilor.

a) *Aminarea acizilor α-halogenaţi*: tratarea unui acid α-clorurat sau α-bromurat cu amoniac sau hexametilentetramină duce la formarea directă a aminoacidului respectiv:

$$Hal-CHR-COOH \xrightarrow[-NH_4Hal]{2NH_3} H_2N-CHR-COOH$$

Metoda se poate aplica la toţi α-bromoacizii accesibili prin bromurarea acizilor, folosind metoda Hell-Volhard-Zelinski. Pentru evitarea formării aminelor secundare şi terţiare se utilizează un exces mare de amoniac. Cu hexametilentetramină se formează un aduct care se descompune prin încălzirea cu acid clorhidric, dînd aminoacidul cu randament mare.

O variantă a acestei metode, prin care se evită de asemenea formarea de amine secundare, porneşte de la esterii acizilor α-halogenaţi care sînt trataţi cu ftalimidă potasică (aplicarea metodei Gabriel de preparare a aminelor primare):



b) *Aminare reductivă.* Prin reducerea catalitică (cu paladiu şi hidrogen) a unui α-cetoacid în prezenţa amoniacului se obţine aminoacidul corespunzător:

$$R-CO-COOH \xrightarrow[-H_2O]{NH_3} R-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-COOH \xrightarrow{H_2} R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$$

α-Cetoacidul sau esterul acetilacetic substituit pot fi transformaţi în oxime, hidrazone sau fenilhidrazone, care formează aminoacidul corespunzător, prin reducere chimică sau catalitică:

$$R-CO-COOH \xrightarrow[-H_2O]{PhNHNH_2}$$

$$C_6H_5-NH-N=CR-COOH \xrightarrow[-PhNH_2]{H_2} H_2N-CHR-COOH$$

$$CH_3-CO-CHR-COOEt \xrightarrow[-H_2O]{NH_2OH} HON=CR-COOEt \rightarrow$$

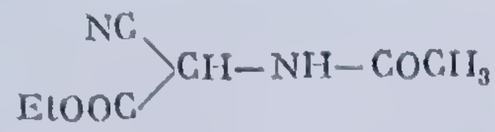
$$\xrightarrow[-H_2O]{2H_2} H_2N-CHR-COOH$$

Reducerea se poate efectua cu staniu şi acid clorhidric sau zinc şi acid acetic, cu amalgam de sodiu sau de aluminiu, catalitic (cu Ni Raney) sau electrolitic.

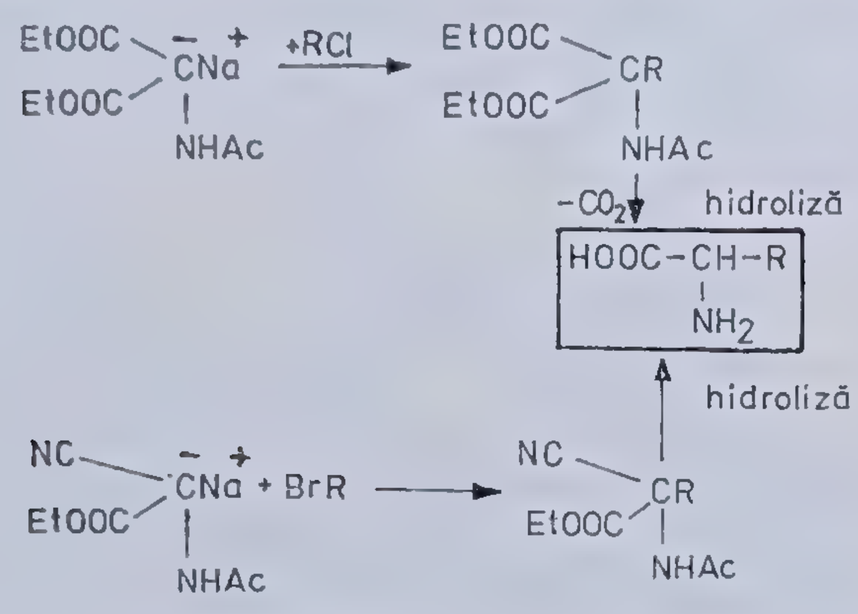
Importanţa preparativă a metodei reductive este mult mărită prin obţinerea compuşilor azotaţi intermediari pe căi mai simple decît cele de la acizi α-cetonici. O astfel de cale este cuplarea esterilor β-cetonici α-substituiţi cu săruri de diazoniu aromatice (Treofilaktov, 1938).

$$R-CH-COOEt \quad (+ C_6H_5N{=}NCl^- \rightarrow)$$
$$\quad\quad | \quad\quad\quad\

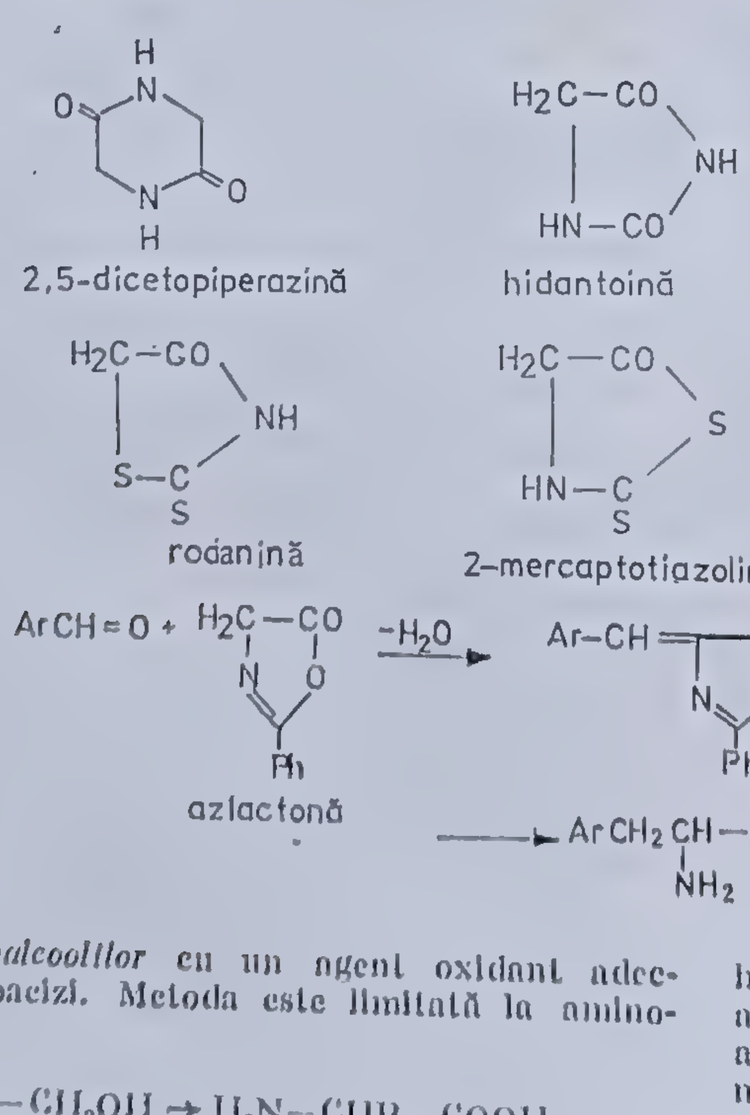
Se pot folosi și esteri amino-cianoacetici *N*-acilați :



Derivații esterilor acidului aminomalonic se transformă în combinații sodate (cu etoxid de sodiu) care, prin condensare cu halogenuri de alchil sau acil și hidroliză ulterioară, formează **a.** corespunzători.



f) *Condensarea unei aldehide cu un compus avînd o grupă metilen activă.* Această metodă folosită pentru prepararea **a.** aromatici sau heterociclici se realizează pornind de la o aldehidă aromatică, care se condensează cu o azlactonă (de ex., din deshidratarea acidului hipuric), 2,5-dicetopiperazină, hidantoină, tiohidantoină (rodanină) sau 2-mercaptotiazolin-5-onă. După reducere cu amalgam de sodiu sau zinc și acid acetic și hidroliză se obține aminoacidul corespunzător. Această metodă este o aplicare a condensării Perkin.



g) *Oxidarea aminoalcoolilor* cu un agent oxidant adecvat duce la aminoacizi. Metoda este limitată la aminoalcoolii accesibili

$$H_2N-CHR-CH_2OH \rightarrow H_2N-CHR-COOH$$

Metodele chimice de sinteză conduc de obicei la **a.** racemici. În cazul **a.** cu mai mulți centri asimetrici se obține un amestec diasterolzomeric al *racemaților*; înainte de rezoluția racemaților este necesară separarea lor, prin diferență de solubilitate în diferite amestecuri de solvenți sau prin cromatografie de partiție sau cu schimbători de ioni.

Procedee de rezoluție. Rezoluția este separarea în izomeri optic activi ai racemaților. Toate metodele existente derivă din studiile clasice ale lui Pasteur asupra fenomenului de izomerie optică și constau, în principiu, din următoarele :

— Cristalizarea selectivă a unuia din enantiomeri din soluția saturată a acestuia.

— Formarea de săruri diasteroizomere cu baze sau acizi chirali. Se folosesc de obicei **a.** *N*-acilați, pentru a le intensifica caracterul acid și a forma săruri cu baze optic active. Se pot folosi și esteri ai aminoacizilor, care au caracter bazic mai pronunțat decît **a.** și formează săruri cu acizi optic activi. **A.** bazici (lizina, arginina) reacționează ca atare cu acizii optic activi (acid D-camforic). Sărurile diasteroizomere se separă prin diferența de solubilitate. După separare, prin hidroliză se obțin **a.** liberi.

— Tratarea racemicului cu preparate enzimatice. Această metodă este înalt selectivă datorită marii specificități a enzimelor și posedă avantajul că permite obținerea unor izomeri cu configurație cunoscută. Procedeele constau în :

— Introducerea amestecului racemic, prin ingerare (furaj) sau prin injectare, într-un animal, ale cărui enzime metabolizează numai forma L. Din urină se separă apoi enantiomerul D rămas netransformat.

— Oxidarea sau decarboxilarea cu ajutorul unor microorganisme specifice sau țesuturi ale unuia din izomeri celălalt rămînînd neatacat.

— Hidroliza asimetrică sub acțiunea unor enzime (amidaze, esteraze, acilaze) ale derivaților aminoacizilor racemici substituiți în mod adecvat — prin care se eliberează numai antipodul L, care se separă de derivatul enantiomerului D rămas nehidrolizat.

Metode de biosinteză a aminoacizilor. În ultimii ani s-a dezvoltat o nouă cale de producere a **a.**, folosind capacitatea biosintetică a microorganismelor. Avantajul principal al acestei metode constă în faptul că se obțin **a.** din seria L, avînd configurația **a.** naturali din proteine. În mod normal, microorganismele își produc singure **a.** necesari creșterii, pe care-i încorporează în proteine. Mecanisme foarte precise de reglare — prin represia sintetizării enzimelor implicate și prin inhibarea acțiunii celor existente — mențin concentrația **a.** în celule în limite foarte strînse. Prin mutageneză, celulele microbiene suferă modificări genetice, cu implicații asupra mecanismelor de reglare. Ele pot suferi o mutație

sau deleţie a genelor operatoare sau reglatoare ale unora din enzime sau prin mutageneză se pot codifica enzime modificate astfel încît să nu mai fie sensibile la metabolitul care le reglează în mod normal. Acest fel de microorganisme cu mecanisme de reglare modificate, cu permeabilitate a membranei celulare schimbată sau cu deficienţe metabolice, pot fi întrebuinţate industrial pentru producerea unor metaboliţi importanţi pentru om, printre care şi aminoacizii.
Pentru obţinerea **a.** se folosesc mutanţi de *Brevibacterium* sau *Corynebacterium*, dependenţi de alţi **a.** ce fac parte din schema de biosinteză a aminoacidului în cauză (de ex. pentru producerea lizinei se folosesc mutanţi dependenţi de homoserină) sau mutanţi rezistenţi la analogi ai respectivului aminoacid.

Aminoacizi rari ce apar liberi sau în proteine specializate (serişi în formă neionizată)

CH_2-CH_2-COOH (NH$_2$ la C$_2$) — β-alanină

$CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ (NH$_2$ la C$_2$) — acid γ-aminobutiric

$H_3C-NH-CH_2-COOH$ — sarcozină

$(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2-COOH$ — betaină

$CH_2-CH_2-CH-COOH$ (HS la C$_1$, NH$_2$ la C$_2$) — homocisteină

$CH_2-CH_2-CH-COOH$ (HO la C$_1$, NH$_2$ la C$_2$) — homoserină

$H_2N-C(=O)-NH-CH_2-CH(NH_2)-CH_2-COOH$ — citrulină

$CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ — ornitină

$H_2N-C(=NH)-N(H)-O-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ — canavanină

$HOOC-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ — acidul djencolic

$N\equiv C-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ — β-cianoalanină

Ca materii prime se folosesc hidraţi de carbon (glucoză, zaharoză, dextrine, amidon), alcooli, hidrocarburi alifatice cu cel puţin 10 atomi de carbon, compuşi cu azot (proteine, peptide, uree, săruri de amoniu), săruri minerale (ce conţin K, Mg, Ca, P, Fe, Mn, Zn etc.) şi factori de creştere. Aceste substanţe sînt folosite de microorganisme pentru a se dezvolta — proces în care sintetizează şi enzimele specifice procesului — şi pentru a efectua biosinteza propriu-zisă a aminoacidului. În timpul biosintezei se introduce aer sub presiune, steril, care furnizează oxigenul diferitelor procese metabolice. În funcţie de aminoacid, concentraţia acestuia în mediile fermentate sînt cuprinse între cîteva grame şi pînă la 90 — 100 g/l. **A.** astfel biosintetizaţi sînt izolaţi şi purificaţi cu ajutorul schimbătorilor de ioni, cristalizării fracţionate, adsorbţiei pe diferiţi adsorbanţi.
Metode mixte, chimice şi fermentative. Metodele mixte se folosesc de avantajele ambelor metode şi anume: posibilitatea producerii în cantităţi mari a unor intermediari prin sinteză chimică şi transformarea stereospecifică a acestora cu formarea directă a L-aminoacidului. Produsele intermediare sintetizate chimic, procesul enzimatic, microorganismele folosite sînt caracteristice pentru fiecare caz în parte.
Conform datelor de literatură existente, în prezent se produc industrial prin extracţie din hidrolizate proteice: L-cisteina şi L-cistina; prin sinteză chimică: D,L-alanina, D,L-triptofanul, glicina, D,L-metionina; prin biosinteză: L-arginina, acidul L-glutamic, L-glutamina, L-histidina, L-lizina, L-fenilalanina, L-valina, L-metionina; iar prin metode mixte acidul L-aspartic şi L-Dopa.
La noi în ţară în ultimii ani se fabrică acidul L-glutamic, L-lizina şi D,L-metionina, în special în scopuri zootehnice, dar şi pentru folosire la preparate farmaceutice şi în alimentaţie. Metodele de obţinere sînt variante originale ale metodelor generale expuse mai sus.
Utilizările aminoacizilor. **A.** se folosesc în medicină pentru prepararea unor medicamente şi pentru alimentaţia artificială în anumite îmbolnăviri ale sistemului digestiv, în caz de intervenţii chirurgicale etc. Se folosesc în alimentaţie, pentru suplimentarea unor produse deficitare în **a.** esenţiali (lizină, treonină, triptofan), pentru accentuarea aromelor (acidul glutamic şi glutamatul de sodiu), pentru prepararea supelor concentrate, a pîinii bogate în L-lizină, a alimentelor pentru copii, alimentaţia dietetică pentru cosmonauţi, ca antioxidanţi la prepararea conservelor şi băuturilor etc.
Cantităţi mari de **a.** se folosesc în zootehnie, pentru a produce concentrate furajere (L-lizină, D,L-metionină) şi a mări digestibilitatea furajelor bogate în hidraţi de carbon şi sărace în proteine complete. Se folosesc, de asemenea, pentru prepararea unor medii bacteriologice necesare depistării unor boli.
Bibl.: Nenițescu, C.D., *Chimie organică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1979; Popescu, A., Cristea, E., Zamfirescu-Gheorghiu M., *Biochimie medicală*, Ed. Medicală, București, 1980; Dumitru, I. F., *Biochimie*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980; Soru, E., *Biochimie medicală*, vol. I, ed. a II-a, Ed. Medicală, București, 1959; Dumitru, I. F. şi Iordăchescu, D., *Introducere în enzimologie*, Ed. Medicală, Bucureşti, 1981.

AMINOALCOOLI, compuşi bifuncţionali cu grupe hidroxil şi aminice ataşate la atomi de carbon diferiţi.
Nomenclatură. Denumirea **a.** se face adăugînd la numele hidrocarburii sufixul **ol,** urmat de sufixul **amină.** Alte variante denumesc **a.** fie ca derivaţi de amină, folosind prefixul hidroxizi pentru funcţia alcool (cu indicarea poziţiei grupei funcţionale prin cifre sau litere greceşti), fie, mai rar, ca derivaţi ai alcoolilor, folosind prefixul amino. Diversele moduri de denumiri sînt exemplificate mai jos:

$HO-CH_2-CH_2-NH_2$ — etanolamină (denumirea uzuală)
β-hidroxietilamină
β-aminoetanol

Pentru indicarea poziţiilor relative ale celor două grupe funcţionale se folosesc literele din alfabetul grec.
Metode de preparare. Prin reacţia oxidului de etilenă cu amoniac la temperaturi scăzute, în soluţii apoase, rezultă un amestec de mono-, di- şi trietanolamină:

H_2C-CH_2 (O) + $NH_3 \rightarrow HOCH_2CH_2NH_2$ +
+ $(HOCH_2CH_2)_2NH$ + $(HOCH_2CH_2)_3N$

În funcție de raportul molar al reactanților, se formează cu precădere unul din cei trei produși. La raport molar etilenoxid/amoniac = 1/20 se obține 75% monoetanolamină, iar la raport echimolar rezultă trietanolamină. Cu exces de etilenoxid se formează polimeri. Reacția se poate efectua și cu halohidrine sau cu amine primare ori secundare.
O altă variantă de obținere a **a.** este reducerea unor compuși, cum ar fi aminoesterii, care se pot hidrogena catalitic sau se pot reduce cu hidrură de litiu și aluminiu, sau monoximele compușilor dicarbonilici care se reduc cu cuplul zinc-cupru :

$$HO-N=CR-CO-R' \rightarrow H_2N-CHR-CHOH-R'$$

De asemenea, se mai pot obține **a.** prin reducerea nitroalcoolilor, aminoaldehidelor sau aminocetonelor.

Proprietăți fizice. **A.** inferiori sînt lichide vîscoase, higroscopice, miscibile cu apa și cu alcoolii, greu solubile în hidrocarburi și eter. Au puncte de fierbere ridicate, indicînd asocieri moleculare prin formarea de legături de hidrogen.

Reacții. β-Aminoalcoolii au bazicități mai reduse decît amoniacul. În soluții concentrate totuși se carbonatează cu dioxidul de carbon din atmosferă.
Grupele aminice și hidroxilice dau reacțiile normale ale acestor funcțiuni. Totuși **a.** se deshidratează mai greu și se esterifică mai greu decît alcoolii obișnuiți, datorită influenței grupei aminice. Prin reacție cu hidracizi sau cu clorură de tionil se formează halogenoalchilamine. Din derivații de dietanolamină se obțin azotiperite, compuși cu efecte citostatice :

$$CH_3N(CH_2CH_2OH)_2 \xrightarrow{SOCl_2} CH_3N(CH_2CH_2Cl)_2$$

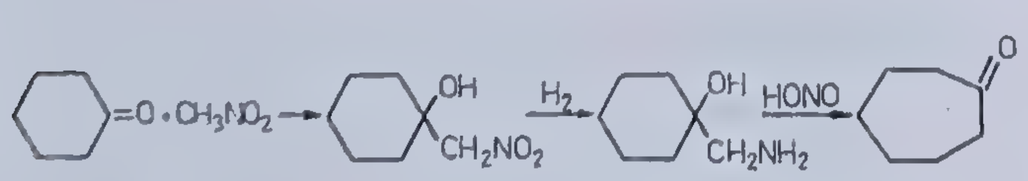
Din etanolamină, prin tratare cu acid sulfuric, se formează sulfatul acid care la tratarea cu hidroxid de sodiu formează aziridina (etilenimina) :

$$H_2NCH_2CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} H_2NCH_2CH_2OSO_3H \xrightarrow[-Na_2SO_4]{NaOH} CH_2-CH_2 \quad (NH)$$

β-Aminoalcoolii terțiari, prin tratare cu acid azotos, suferă o dezaminare, însoțită de transpoziție de tip pinacolic :

$$HO-CMe_2-CHPh-NH_2 \xrightarrow[-H_2O,\ -N_2]{HNO_2} Me-CO-CHMe-Ph$$

Procedeul se aplică pentru sinteza unor cetone ciclice, reacția globală fiind o lărgire a ciclului cu un atom de carbon :



În general, **a.** se folosesc la prepararea de săpunuri, emulgatori, agenți de udare, ca intermediari în sinteza de medicamente și coloranți sau ca agenți slab bazici la neutralizarea unor uleiuri. Mulți alcaloizi (efedrina, cocaina, atropina) sau compuși fiziologic activi (adrenalina, colina) au structuri de **a.**

Reprezentanți. Etanolamina (colamina), $HOCH_2CH_2NH_2$, lichid cu p.f. 171°, se găsește ca o componentă a fosfatidelor și provine din serină prin decarboxilare enzimatică.

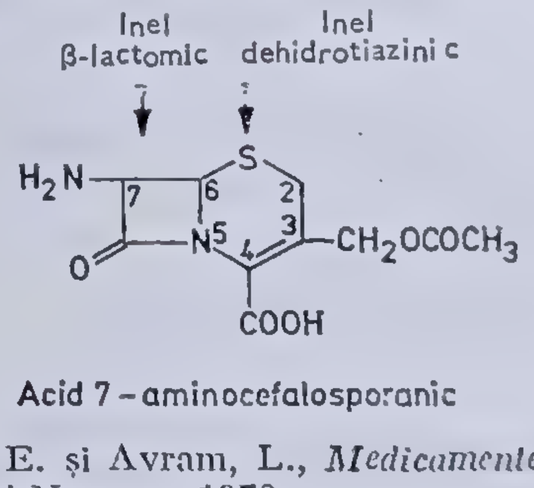
— *Dietanolamina*, $HN(CH_2CH_2OH)_2$, p.t. 28°, p.f. 270°, formează prin distilare cu acid sulfuric un aminoeter ciclic, morfolina.

— *Trietanolamina*, $N(CH_2CH_2OH)_3$, p.f. 270°/150 torr, formează cu acizii grași superiori (acizii stearic, oleic, linolic) săpunuri neutre, consistente, utilizate ca emulgatori de uleiuri, ceruri sau asfalt. Datorită reacției reversibile cu hidrogenul sulfurat, soluțiile apoase de trietanolamină se utilizează pentru reținerea hidrogenului sulfurat din gazele industriale.

— *N-Dietilaminoetanol*, $Et_2NCH_2CH_2OH$, p.f. 162°, se obține prin reacția etilenclorhidrinei cu dietilamină. Compusul se utilizează în sinteza novocainei.

— *Sfingosina*, $CH_3(CH_2)_{12}CH=CH-CHOH-CHNH_2-CH_2OH$, 2-amino-octadec-4-en-1,3-diol, se obține prin hidroliza sfingomielinelor, o clasă de fosfatide din țesutul nervos. V. și *Acetilcolină, Adrenalină, Atropină, Colină, Cloramfenicol, Cocaină, Efedrină, Procaină.*

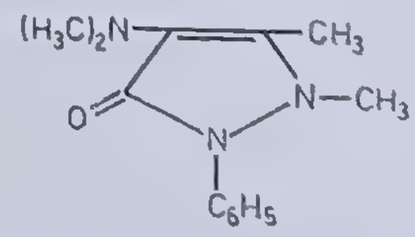
7-AMINOCEFALOSPORANIC, ACID ~, $C_{10}H_{12}N_2O_5S$, intermediar în sinteza cefalosporinelor semisintetice, avînd în moleculă un inel β-lactamic și unul dihidrotiazinic. Este un produs cristalin, de culoare albă, masa mol. 272,2, insolubil în apă, alcool etilic, solubil în soluții diluate de acizi și baze, relativ stabil față de acizi. Constantele de disociere, pK_a, la temperatura de 25°C sînt 1,75(COO^-) și 4,63(NH_3^+). Structura biciclică β-lactamtiazolidinică este sensibilă la agenți nucleofili, electrofili, oxidanți și cefalosporin-β-lactamaze. Scindarea β-lactamei este responsabilă pentru reacțiile de degradare ale **a.** Se obține prin îndepărtarea catenei laterale din cefalosporină C. Morin R.B. ș.a. au transformat cefalosporina C în **a.** în 1962. Scindarea chimică a cefalosporinei C la **a.** presupune aceleași faze tehnologice ca la obținerea acidului 6-aminopenicilanic din penicilina G. Prin modificarea grupei 7-amino și 3-acetoxi se obțin cefalosporine semisintetice cu valoare terapeutică deosebită, ca : cefalotină, cefazolină, cefamandol ș.a.
V. și *6-Aminopenicilanic, acid ~* și *Antibiotice β-lactamice.*



Acid 7 – aminocefalosporanic

Bibl.: Cionga, E. și Avram, L., *Medicamente chimioterapice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978.

AMINOFENAZONĂ (1-fenil-2,3-dimetil-4-dimetilamino-5-pirazolonă) masa mol. 231, p.t. 107—109°C. Medica-



ment analgezic utilizat pe scară largă ca atare sau asociat cu alte medicamente. Preparată prima dată de Stolz în 1896, la sugestia farmacologului Fihlene, pentru a îmbunătăți proprietățile farmacologice ale aminoantipirinei. Cunoscută și sub denumirea de piramidon. Pentru sinteza aminofenazonei v. *Acetilacetic, acid ~*.

AMINOLIZĂ v. **SOLVOLIZĂ.**

6-AMINOPENICILANIC ACID ~, $C_8H_{12}N_2O_3S$, intermediar în sinteza penicilinelor semisintetice, cu molecula formată din 2 aminoacizi, L-cisteină și D-valină, înlănțuiți biogenetic într-un ciclu dipeptidic, cu un inel β-lactamic și unul tiazolidinic. Este un produs cristalin, sub formă de lamele hexaedrice, alb-strălucitoare, masa mol. 216,6, p.t. 209—210°C (cu descompunere). Este repede descompus de hidroxizii alcalini și β-penicilinază, dar e stabil față de acizi, el însuși fiind un acid destul de puternic. Constantele de disociere acidă în apă la 25°C sînt pK_1 2,29 și pK_2 4,9. **A.** a fost obținut

încă din 1950, de către Sakaguchi și Murao, prin dezacilarea benzilpenicilinei cu penicilinază, dar valoarea metodei a trecut neobservată; în 1959 a fost obținut de Batchelor și colab. prin scindare enzimatică. **A.** se poate obține și prin hidroliza chimică a penicilinei G, procedeul constînd în transformarea în ester (I), apoi în iminoclorură (II) și iminoester (III), ușor hidrolizabil, și separare prin cristalizare și filtrare.

$$2\ C_6H_5-CH_2-CO-NH-Pen-COOK + \underset{\underset{CH_3}{|}}{+Cl-\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}-Cl} \xrightarrow{-2\ KCl}$$

$$(C_6H_5-CH_2-CO-NH-Pen-COO)_2\ Si(CH_3)_2$$

I

$$\xrightarrow[-HCl,\ -POCl_3]{PCl_5}$$

$$(C_6H_5-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=N-Pen-COO)_2\ Si(CH_3)_2$$

II

$$\xrightarrow{R-OH}$$

$$(C_6H_5-CH_2-\underset{\underset{OR}{|}}{C}=N-Pen-COO)_2\ Si(CH_3)_2$$

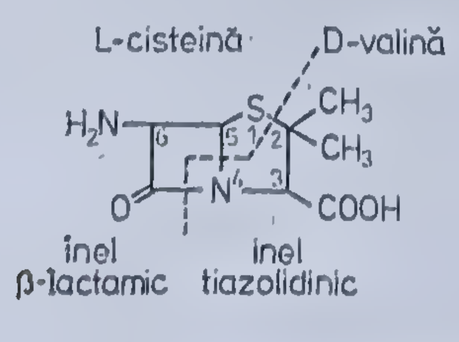
III

$$\xrightarrow{H_2O}$$

$$C_6H_5-CH_2-COOR + HOOC-Pen-NH_2$$

6-APA

Acțiunea antimicrobiană este foarte slabă și nu se folosește ca antibiotic. Se poate acila ușor cu cloruri sau anhidride ale acizilor carboxilici, obținîndu-se peniciline semisintetice cu valoare terapeutică ridicată, ca: oxacilina, ampicilina, carbenicilină ș.a. V. și *Antibiotice β-lactamice*.



Bibl.: Cionga, E., Avram, L., *Medicamente chimioterapice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978.

AMINOXIZI. Aminele terțiare alifatice, aromatice sau heterocicilice se transformă prin oxidare în **a.** Agentul de oxidare uzual este peroxidul de hidrogen sau peracizii:

$$Me_3N + H_2O_2 \rightarrow Me_3N^+-O^- + H_2O$$

A. conțin o legătură azot-oxigen coordinativă dipolară. Distanța interatomică azot-oxigen, determinată experimental la trimetilaminoxid, este 1,36 Å, destul de apropiată de valoarea calculată pentru o legătură simplă. Momentul de dipol experimental este 5,03 D. Aceste valori confirmă structura coordinativă a **a.** care se pot scrie și $R_3N \rightarrow O$. În **a.** atomul de azot tetracovalent are o configurație tetraedrică, putînd prezenta activitate optică dacă substituenții sînt diferiți (V. *Activitate optică*).

A. sînt baze mai slabe decît aminele terțiare corespunzătoare. Cu acizii formează săruri, R_3NOH^+, care hidrolizează ușor în soluție apoasă. Cu halogenuri de alchil, de exemplu MeHal, se alchilează la oxigen $(R_3N-OMe)^+\ Hal^-$. Cu agenți reducători slabi (clorură stanoasă, tiosulfat de sodiu) **a.** regenerează amina terțiară.

A. suferă prin încălzire la temperaturi relativ joase (80—150°) o degradare termică, formînd alchene și dialchilhidroxilamină (reacția Cope, 1949):

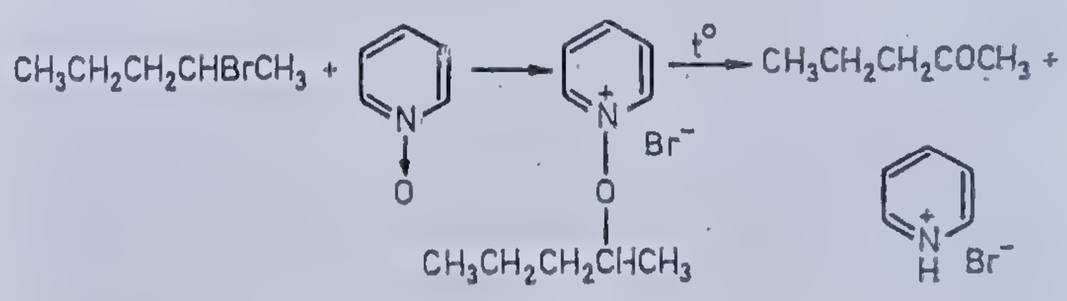
$$\rangle CH-\underset{|}{C}-\overset{+}{N}R_2-O^- \xrightarrow{t^\circ} \rangle C=C\langle + R_2N-OH$$

În soluție de tetrahidrofuran sau dimetilformamidă, reacția are loc chiar la temperatura camerei. În general, eliminarea se face în *cis*, dar se obțin amestecuri de alchene izomere:

$$CH_3CH_2CHMe\overset{+}{N}Me_2-O^- \xrightarrow{t^\circ} \underset{33\%}{CH_3-CH=CH-CH_3} +$$

$$+\ \underset{67\%}{CH_3-CH_2-CH=CH_2} + Me_2NOH$$

A. sînt agenți oxidanți blînzi. Se utilizează la conversia derivaților halogenați în cetone:



Trimetilaminoxidul sublimează la cca 180°C, p.t. 208°C. Formează un dihidrat cu p.t. 96°C. Se găsește printre produșii de excreție ai peștilor marini, dar nu și ai peștilor de apă dulce.

Piridin-N-oxidul are o reactivitate net diferită de a piridinei, servind pentru obținerea unor derivați piridinici neaccesibili pe alte căi.

AMMINE COMPLEXE, săruri în special ale metalelor tranziționale, care coordinează 2,4 sau 6 molecule de amoniac, denumite diammine, tetraammine, respectiv hexaammine. Ele constituie una din cele mai vaste clase de combinații complexe clasice de tip Werner-Miolati. Se obțin prin tratarea sărurilor metalelor corespunzătoare cu soluții de hidroxid de amoniu, cu amoniac gazos, iar în unele cazuri cu amoniac lichid. Ulterior se separă sub formă de combinații greu solubile adăugînd un anion corespunzător.

— *Diamminele*, de formă generală: $[M^{a+}(NH_3)_2]X_a$, unde $M^{a+} = Ni^{a+}$, Cu^+, Ag^+, Hg^{2+}, iar $X^- = Cl^-$, Br^-, uneori I^-, OH^-, N_3^-, sînt mai puțin numeroase și au structură digonală. $[Ni(NH_3)_2]X_2$, $X = Cl$, Br, N_3, NO_3, substanțe cristaline de culoare verde, au o stabilitate mică, iar în prezența apei se descompun. $[Cu(NH_3)_2]X$, $X = Cl$, Br, substanțe incolore, se colorează rapid în albastru în urma oxidării cuprului (I) la cupru (II). $[Ag(NH_3)_2]X$, $X = Cl$, Br, OH, substanțe incolore, solubile în apă. La mercur se cunoaște $[Hg(NH_3)_2]X$, $X = Cl$, Br.

— *Tetraamminele*, de formă generală: $[M^{a+}(NH_3)_4]X_a$, unde $M^{a+} = Ti^{4+}$, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Cu^{2+}, Au^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, au structură plan-pătrată sau tetraedrică. Dintre acestea, diclorura de titan formează cu amoniacul lichid o pulbere cenușie de compoziție $[Ti(NH_3)_4]Cl_2$. Sărurile de nichel se transformă în tetraammine de culoare albastru deschis sau violet prin tratare cu soluții puternic amoniacale, la rece, de tipul: $[Ni(NH_3)_4]X_2$, $X = Cl$, I, NO_3. Asemănător, paladiul formează ammine de tipul: $[Pd(NH_3)_4]X_2$, $X = Cl$, Br,

I, NO_2, NO_3, OH, iar platina: $[Pt(NH_3)_4]X_2$, X = Cl, NO_2, NO_3, OH sub formă de cristale incolore. În cazul cuprului se cunoaște $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, soluție albastră denumită *licoarea lui Schweitzer*, obținută prin solubilizarea hidroxidului de cupru în amoniac, utilizată la dizolvarea celulozei, hidrocelulozei și nitrocelulozei, precum și $[Cu(NH_3)_4]X_2$, X = Cl, Br, I, NO_3, cristale octaedrice albastre. Prin acțiunea amoniacului asupra unui amestec format din soluții de $H[AuCl_4]$ și NH_4NO_3 se obține $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$, cristale incolore. La zinc se cunoaște $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$, iar în cazul cadmiului, prin dizolvarea $Cd(OH)_2$ în amoniac și săruri de ammine, rezultă $[Cd(NH_3)_4](OH)_2$, respectiv $[Cd(NH_3)_4]X_2$, unde: X = Cl, Br.

— *Hexaamminele*, de formă generală: $[M^{n+}(NH_3)_6]X_n$, unde M^{n+} = Sc^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Mo^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Ru^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, Pt^{4+} și Zn^{2+}, sînt cele mai importante și numeroase ammine complexe și au structură octaedrică. Prin tratarea triclorurii de titan cu amoniac lichid se obține $[Ti(NH_3)_6]Cl_3$. Pe aceeași cale se obțin și hexaamminele de vanadiu $[V(NH_3)_6]X_3$, unde X = Cl, Br, substanțe solide de culoare roșie-brună, greu solubile în apă caldă, alcool și eter, oxidabile în aer umed. Cromul formează hexaammine atît în starea de oxidare (II): $[Cr(NH_3)_6]Cl_2$ albastră; $[Cr(NH_3)_6]Br_2$ verde și $[Cr(NH_3)_6]I_2$ verde, cît mai ales în starea de oxidare (III), caracteristică pentru capacitatea de complexare. Hexaamminele de crom (III), cu formula generală $[Cr(NH_3)_6]X_3$, unde X = Cl, I, NO_3 etc., sînt substanțe cristaline, galbene sau portocalii (denumite și luteo-săruri). Soluțiile lor sînt neutre și instabile, lumina și căldura influențînd net descompunerea. Prezența alcaliilor și a amoniacului măresc nestabilitatea, pe cînd acizii le dau o mare stabilitate, transformîndu-le lent în acidopentaammine. Sinteza lor se face prin tratarea sărurilor de crom (III) cu ammine sau prin dubla descompunere a $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$. Deși molibdenul (III) formează compuși hexacoordinați extrem de rari se cunoaște ammina $[Mo(NH_3)_6]Cl_3$. Manganul (II) formează hexaammina de tipul: $[Mn(NH_3)_6]X_2$, unde X = Cl, Br, ClO_4. Amminele de fier (II) și (III) nu prezintă amploarea celor de cobalt (III), crom (III), platină (II) și (IV) sau paladiu (II), în general fiind instabile și hidrolizabile. Din grupa $[Fe(NH_3)_6]X_3$, unde X = Cl, Br, I, ClO_4, NO_2, NO_3, SCN, CH_3COO etc. de culoare alb-verzuie, cea mai importantă este $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$ izomorfă cu $[Mn(NH_3)_6]Cl_2$. Ele au tensiunea de disociere mare și se descompun mai ales prin încălzire. Se prepară prin acțiunea directă a amoniacului gazos asupra sărurilor de fier (II) sau a carbonilului său. Hexaamminele de fier (III): $[Fe(NH_3)_6]X_3$, X = Cl, Br, SO_4, sînt substanțe pulverulente, de culoare roșie-brună, nehigroscopice, insolubile în apă. Se obțin prin acțiunea amoniacului gazos asupra sărurilor de fier (III) timp de mai multe zile. Dintre toate hexaamminele cunoscute, cele mai vaste și mai studiate sînt cele de cobalt (III), de tipul: $[Co(NH_3)_6]X_3$, unde X = F, Cl, Br, I, OH, ClO_2, ClO_3, ClO_4, IO_3, NO_2, NO_3, N_3 etc. În general sînt substanțe galbene sau brune, denumite și luteo-săruri, bine cristalizate, în care ionul de Co^{3+} este înconjurat octaedric de șase molecule de amoniac, legate prin atomul de azot (donor de electroni). Soluțiile acestor săruri se conservă nelimitat la temperatura ordinară, în mediu acid rezistă la fierbere, însă în mediu neutru sau alcalin, în general, se descompun. Se prepară prin oxidarea sărurilor de cobalt (II) în soluții amoniacale, cu aer, în prezența de cărbune catalizator sau cu alți oxidanți (H_2O_2, $NaClO_3$, iod, $KMnO_4$). Prin substituția parțială a amoniacului cu apă se obțin acvoammine, iar cu anioni rezultă acidoammine. Intermediar se obțin și amminoacvoacidocomplecși și complecși neelectroliți. Hexaamminele de nichel (II) de tipul: $[Ni(NH_3)_6]X_2$; X = OH, Cl, Br, I, ClO_3, BrO_3, NO_3, N_3, MnO_4 etc., conțin cationul violet $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ care se obține prin tratarea nichelului fin divizat cu amoniac. Sărurile acestei serii sînt numeroase și prezintă cristale octaedrice albastre violet. Ele se sintetizează prin acțiunea amoniacului asupra soluțiilor de săruri de nichel (II). De la ele derivă clasa acvopentammlnelor și diacvotetraammlnelor. Dintre amminele elementelor platinice, se menționează cele de tipul:

$[Ru(NH_3)_6]X_3$, X = Cl, Br, I; $[Rh(NH_3)_6]X_3$, X = Cl, Br, I;

$[Ir(NH_3)_6]X_3$, X = Cl, Br, I; $[Pd(NH_3)_6]X_4$, X = Cl, Br;

$[Pt(NH_3)_6]X_4$, X = Cl.

Zincul formează hexaammine de tipul: $[Zn(NH_3)_6]X_2$, X = Cl, Br, I, incolore, iar cadmiul compusul cu clor $[Cd(NH_3)_6]Cl_2$. Chiar și unele metale puternic electropozitive, cum sînt sodiul, potasiul sau magneziul, pot forma în condiții speciale, cu amoniacul lichid, niște amoniacați, care pot fi tratați ca hexaammine: $[Na(NH_3)_6]I$, $[K(NH_3)_6]I$ și $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$. În numeroase cazuri, amoniacul poate fi înlocuit total sau parțial cu alte molecule neutre (etilendiamină, piridină, hidroxilamină etc.), rezultînd clase importante de ammine complexe, de exemplu: $[Co(en)_3]X_3$, $[Cr(en)_3]X_3$, $[Ni(en)_3]X_2$ etc. Studiile despre sinteza, formarea, stabilitatea și proprietățile fizico-chimice ale amminelor sînt strîns legate de evoluția cunoștințelor noastre din ultimul secol, privind natura legăturilor chimice și sinteza combinațiilor anorganice, jucînd un rol determinant la elaborarea actualelor teorii, care au fost amendate și verificate cu concursul nemijlocit al amminelor complexe.

Bibl.: Brezeanu, M., Spacu, P., *Chimia combinațiilor complexe*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.

AMONIAC, NH_3, masa mol. 17. *A. gazos.* În condiții normale, **a.** este gaz incolor cu miros caracteristic, puternic înecăcios, înțepător și gust arzător, p.f. −33,35°C, p.t. −77,7°C, $d_{(g)}$ 0,771 g/l, temperatura critică 132,9°C și presiunea critică 112,3 at. În stare gazoasă, moleculele de **a.** sînt neasociate. Ele au structura de piramidă turtită, cu baza triunghiulară și cu azotul în vîrf. Distanțele N—H sînt de 1,021 Å, cele H... H de 1,6 Å, unghiul H—N—H de 106,5°, iar înălțimea piramidei de 0,38 Å. Structura poate fi tratată și pseudotetraedrică, consecință a unei prehibridizări sp^3 a atomului de azot, care, dispunînd de un orbital hibrid ocupat cu o pereche de electroni neparticipanți, orientat spre unul din colțurile tetraedrului, are capacitatea de a funcționa ca donor de electroni. Compresibilitatea **a.** gazos nu urmează legea gazelor perfecte. Produsul $pv = 1$ în condiții normale variază în intervalul de temperatură, de la 99,6° la 183°C, de la 0,945 la 15 at, la 0,90 la 100 at. Viscozitatea gazului este 0,000188, de 0,511 ori mai mare ca a oxigenului. Dilatarea termică la presiune constantă ia valorile: 0,003914 între 0° și −20°C; 0,003854 între 0°—50°C și 0,003847 între 0°—100°C. Un gram de **a.** la presiune normală ocupă 1,19575 l la −20°C și 1,7964 l la 100°C. Căldura specifică variază de la 0,5009 la 0°C; 0,5317 la 100°C și ajunge la 0,69 la 523°C. Constanta dielectrică a gazului descrește cu creșterea temperaturii. Potențialul de ionizare al gazului este 11,1 V. Sticla, numeroase metale fin divizate (Cu, Ni, Fe), oxizii (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2), cauciucul și cărbunele de oase adsorb **a.** gazos, în cantități uneori considerabile de 8,5% **a.** Stabil în condițiil normale de temperatură și presiune, **a.** gazos se descompune termic în elemente, în prezență de catalizatori de platină, fier, molibden, wolfram sau nichel. Nu arde în aer, dar în amestec de aer cu 16—25% **a.** explodează la aprindere. În prezența oxigenului molecular arde formînd apă și azot, reacția putînd fi catalizată de platină la 750—800°C cu formare de monoxid de azot.

$4\,NH_3 + 5\,O_2 \rightleftharpoons 6\,H_2O + 4\,NO$; $\Delta H_{298} = -907{,}26 kJ \cdot mol^{-1}$.

Reacția prezintă deosebit interes, fiind utilizată la sinteza acidului azotic. Agenții oxidanți, cum sînt halogenii, anhidrida cromică și alții, oxidează **a.** la azot. Față de oxizii ușor reductibili (PbO, CuO, NiO etc.), **a.** acționează la cald,

ca reducător, separînd metalul corespunzător. Trecut peste cărbune încins la 800°C, sau în amestec cu monoxidul de carbon la 460—560°C, a. formează cianuri de amoniu, respectiv acid cianhidric:

$$2\,NH_3 + C \rightleftarrows NH_4CN + H_2$$

$$NH_3 + CO \rightleftarrows HCN + H_2O$$

Combustia catalizată pe Pt—Rh a unui amestec de metan și a. conduce la sinteza acidului cianhidric, pe baza reacției exotermice:

$$2\,NH_3 + 2CH_4 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,HCN + 6\,H_2O;$$

$$\Delta H = -962{,}112\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A. lichid. Prin comprimare la 8,5 at și răcire cu apă sau aer la +20°C, a. se transformă într-un lichid foarte mobil, limpede ca apa, *d* 0,681. În stare lichidă, moleculele de a. sînt asociate prin legături de hidrogen, mai slabe decît ale apei. Dintre toate lichidele este cel care se aseamănă cel mai mult cu apa. Compresibilitatea lichidului crește rapid cu temperatura, de la $128 \cdot 10^{-6}$ la 15°C, la $304 \cdot 10^{-6}$ la 65°C, iar tensiunea superficială variază de la 41,78 dyne la —29°C la 12,95 dyne la 58,98°C. Viscozitatea lichidului sub presiunea vaporilor saturați este cu puțin mai mare decît a apei la aceeași temperatură, fiind cuprinsă între 0,001618 la 5°C și 0,001345 la 25°C, iar căldura de vaporizare 327 cal/g la —33,35°C și 302 cal/g la 0°C. Căldura specifică a lichidului sub tensiunea de saturare are valori cuprinse între 1,062 la —40°C și 1,099 la 0°C. Constanta dielectrică a a. lichid crește cu scăderea temperaturii, astfel că la 25°C este 16,90, de patru ori mai mică decît a apei și la temperaturi scăzute ajunge numai de două ori mai mică, fiind 21 la —34°C. A. lichid, bine uscat, conduce cu greu curentul electric, în vecinătatea p.f., conductibilitatea fiind de ordinul $0{,}15 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. Este diamagnetic și are susceptibilitate specifică $-1{,}07 \cdot 10^{-6}$ la temperatura ordinară. P.f. al a. lichid este anormal de scăzut (—33,35°C) față de al apei și atestă formarea de legături de hidrogen într-un grad diferit de asociere moleculară. Este un solvent bun, mai ales în cazul electroliților cu o viscozitate mai mică decît a apei. Avînd o mobilitate a ionilor mai mare decît în apă, electroliții tipici conduc curentul în a. lichid mai bine decît în apă. A. lichid se autodisociază în ioni de amidură (NH_2^-) și amoniu (NH_4^+) conform reacției:

$$2\,NH_3 \rightleftharpoons NH_2^- + NH_4^+$$

produsul ionic fiind $1{,}9 \cdot 10^{-33}$. Solvent cu autoionizare, a. lichid generează reacții de amonoliză, amoniacare, dezamoniacare, reprezentînd cazuri particulare de solvoliză, solvatare, desolvatare, analoage reacțiilor de hidroliză, hidratare, deshidratare. A. lichid are proprietatea caracteristică de a dizolva metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, cu excepția beriliului și magneziului, rezultînd soluții colorate în albastru închis, stabile mai multe zile. În timp ce metalele alcaline reacționează violent cu apa, cu formare de hidrați și degajare de hidrogen, descompunerea analoagă are loc în a. lichid numai în prezență de catalizatori (Pt, Co, Ni), cînd se formează rapid amidura alcalină respectivă și se degajă hidrogen. S-a ajuns la concluzia neașteptată, conform căreia soluțiile albastre ale metalelor în a. lichid conțin electroni solvatați în echilibru cu ionii metalici, de asemenea solvatați. Astfel de soluții capabile să cedeze ușor electronii, cu proprietăți reducătoare puternice, fiind utilizate ca atare în sinteze, mai ales organice, în locul metalelor libere, reprezintă un domeniu modern de cercetare. Iodul, sulful, seleniul, telurul și fosforul se dizolvă, de asemenea, în a. lichid, în cazul sulfului rezultînd N_4S_4 și $(NH_4)_2S$. La dizolvarea iodului au loc reacții diferite în funcție de temperatură: la —75°C se formează $NI_3 \cdot 12\,NH_3$, iar la —33,5°C rezultă NI_3. Sărurile ionice sînt solubile în a. lichid, valorile solubilităților fiind cuprinse între cele cu apă și acid acetic, cu excepția sărurilor ce conțin anioni puternic polarizabili (azotați alcalini). Sulfații, carbonații și fosfații sînt practic insolubili în a. lichid. Substanțele capabile a forma legături prin punți de hidrogen cu amoniacul au solubilități mari. Cu toate că a. lichid este un solvent mai slab decît apa pentru sărurile ionice și moleculele puternic polare, el este un solvent mai bun pentru moleculele nepolare. Numeroase substanțe organice se dizolvă mai bine în a. lichid decît în apă. Spre deosebire de hidrocarburile aromatice simple, care nu se dizolvă în a. lichid, olefinele și hidrocarburile acetilenice sînt ușor solubile, iar alcoolii și fenolii se dizolvă eliberînd proteoni. Aldehidele și cetonele alifatice și aromatice inferioare, hidrații de carbon, aminele și esterii se dizolvă bine, în timp ce aldehidele reacționează cu solventul. Acizii organici se transformă în săruri de amoniu, iar solubilitatea lor scade cu masa moleculară. A. lichid este solventul cel mai indicat al compușilor organici cu azot, chiar și al compușilor heterociclici cu azot (piridina, chinolina, indolul, pirolul, tiazolii, tetrazolii, triazine). La dizolvarea compușilor cu azot alifatici și aromatici se observă, ca un fenomen neobișnuit, proprietatea soluțiilor rezultate de a conduce foarte bine curentul electric. Soluțiile compușilor aromatici cu azot în a. lichid sînt foarte viu colorate. A. lichid este unul din solvenții cei mai potriviți pentru extracția alcaloizilor din produsele naturale, pentru îndepărtarea impurităților din produsele petroliere, pentru purificarea produselor naftenice etc. A. se remarcă prin capacitatea de a se adiționa la numeroși compuși metalici sau nemetalici, formînd *amoniacați*, analogi cu hidrații, în general mai puțin stabili, cum sînt: $PCl_3 \cdot 8\,NH_3$, $SbCl_3 \cdot 6NH_3$, $BaCl_2 \cdot 8NH_3$, $AgI \cdot 2NH_3$ etc. La acțiunea îndelungată a a. lichid are loc un proces de *amonizare* cu formare de *ammine* din clasa compușilor coordinativi, el funcționînd ca ligand:

$$[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2] + 2NH_3 \rightarrow [Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$$

De asemenea, prin dizolvarea $[Cr(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$ în a. lichid, se transformă în hexaammina corespunzătoare $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$. Analog cu reacțiile de hidroliză, în cazul a. lichid se cunosc numeroase reacții cu diferite clase de substanțe (hidruri, oxizi, sulfuri, halogenuri, compuși elementoorganici), denumite *reacții de amonoliză* cu implicații în sinteza chimică. De exemplu prin reacția hidrurilor metalelor alcaline cu a. lichid se obțin amiduri metalice:

$$MH + NH_3 \rightleftharpoons MNH_2 + H_2$$

A. lichid ca mediu de reacție permite realizarea unor sinteze care se obțin greu sau deloc în alți solvenți. *A. solid.* Prin scăderea temperaturii sub —77,7°C, a. se transformă într-o masă solidă, cristalină, albă, *d* 0,817, în care moleculele sînt asociate prin legături de hidrogen, mai slabe decît ale apei. În cristale, fiecare moleculă de a. este înconjurată de alte șase molecule de a. Căldura specifică la 21,8°C este 0,471, iar căldura de topire moleculară 1,351,6 cal la —77,74°C, căreia îi corespunde o căldură de sublimare moleculară de 7 499 cal.

Soluții apoase de a. A. gazos se dizolvă foarte ușor în apă cu puternică degajare de căldură, un litru de apă la 0°C putînd dizolva 1 150 l a., respectiv cca 900 g a. O soluție saturată de a. la 15°C conține cca 25% g a. și are *d* 0,910. Dealtfel, toate soluțiile de a. în apă au o densitate mai mică decît a apei. Din soluțiile apoase, a. nefiind legat puternic de moleculele de apă, poate fi eliminat integral prin fierbere sau prin barbotarea mai mult timp a unui curent de aer sau gaz inert. Reacționează cu apa, pînă la stabilirea unui echilibru mult deplasat spre stînga, soluția rezultată avînd un caracter slab bazic:

$$NH_3 + HOH \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-;\quad K_b = 1{,}75 \cdot 10^{-5}\ \text{la}\ 25°C$$

Din soluții apoase de a. nu s-a putut izola un *hidroxid de amoniu* solid. La temperatură joasă, se poate separa un hidrat cristalin $NH_3 \cdot H_2O$ (p.t. $-79°$). Soluțiile de a. precipită hidroxizii metalelor (III), cum sînt: $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ etc., iar în exces poate forma hidroxocombinații sau ammine complexe: $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ etc.

Ionul de amoniu, NH_4^+. Molecula de a., dispunînd de o pereche de electroni neparticipanți la atomul de azot, este un puternic acceptor de protoni, pe care îi adiționează formînd ionul de amoniu, NH_4^+:

$$H{:}\ddot{\underset{\ddot{H}}{\overset{H}{N}}}{:} + H^+ \rightarrow \left[H{:}\ddot{\underset{\ddot{H}}{\overset{H}{N}}}{:}H \right]^+$$

Acesta este cazul reacției cu apa, cînd formează hidroxidul de amoniu NH_4OH sau cu acizii protonici, cînd rezultă sărurile de amoniu (v. *Săruri de amoniu*). Ionul de amoniu, NH_4^+, are o structură tetraedrică, regulată, cu trei benzi caracteristice în spectrul Raman (1 400, 5 460 și 3 545 cm^{-1}) și susceptibilitate magnetică $-16{,}7 \cdot 10^{-6}$. Ionul de amoniu seamănă cu ionii metalelor alcaline, în special cu ionul de rubidiu, Rb^+, putînd substitui izomorf ionii metalelor alcaline în alauni. Analogia profundă dintre sărurile de amoniu și cele alcaline a condus, recent, la separarea pe cale electrolitică a unui amalgam de amoniu, care atestă posibilitatea existenței unui radical liber de NH_4.

Principiul fabricării a. *prin sinteză*. Principial, sinteza a. din elemente are loc numai în prezența unui catalizator, pe baza reacției reversibile:

$$1/2\ N_2 + 3/2\ H_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NH_3: \quad \Delta H = -46{,}243\ kJ \cdot mol^{-1}$$

constanta de echilibru, k_p, fiind dată de relația:

$$k_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}^{3/2}}$$

Reacția de formare este exotermă și are loc cu o importantă reducere de volum. Ea evoluează spre dreapta în sensul formării a. cînd $k_1 \geqslant k_2$, randamentul fiind influențat de creșterea presiunii și de scăderea temperaturii pînă la o valoare minimă, sub care s-ar micșora substanțial viteza de reacție, procesul devenind neeconomic. În tabelul 1 se dă conținutul în amoniac al amestecului gazos în echilibru, dependent de temperatură și presiune. Mărirea vitezei de reacție a procesului de sinteză depinde esențial de tipul și caracteristicile catalizatorilor. Un bun catalizator, pe lîngă activitatea ridicată la o temperatură cît mai scăzută, trebuie să prezinte o conductibilitate termică ridicată, o selectivitate și rezistență față de otrăvuri, rezistență termică la supraîncălzire, rezistență mecanică ridicată și hidraulică scăzută, și, evident, preț de cost scăzut. Cei mai utilizați catalizatori sînt pe bază de fier, activați cu substanțe promotoare, izomorfe cu oxizii de fier, care au misiunea de a le menține activitatea. În calitate de promotori se folosesc: MgO, ZnO și MnO izomorfi cu FeO și Al_2O_3, Cr_2O_3 izomorfi cu Fe_2O_3. Pentru limitarea cantității de promotori se adaugă K_2O activator al procesului de desorbție. Catalizatorii fiind foarte sensibili la impurități de natură chimică reclamă utilizarea de reactanți de puritate corespunzătoare. Printre otrăvurile cele mai dăunătoare se află: oxigenul, vaporii de apă, oxizii de azot, oxidul și dioxidul de carbon, acetilena, compușii cu sulf, fosfor, arsen, metale grele etc.

Obținerea gazului de sinteză. Singura sursă de azot este aerul atmosferic. Azotul se obține prin consumarea oxigenului sau prin fracționarea aerului lichid (v. *Azot*). Pentru hidrogen există numeroase surse, el putînd fi obținut pe căi diferite din hidrocarburi, gaze de cocserie, apă etc. Deși în viitor se prevede dezvoltarea tehnologiilor de fabricare a gazelor de sinteză din cărbuni și alți combustibili inferiori, în prezent și în viitorul apropiat, sinteza a. se va baza încă pe folosirea gazelor naturale. În funcție de agentul de oxidare a metanului, se utilizează conversia lui catalitică, cu vapori de apă sau oxigen, în variante, la presiunea atmosferică sau la presiune ridicată. Pentru eliminarea impurităților, care ar afecta procesul de sinteză a a., gazul de sinteză se supune unor metode de purificare, fie prin absorbție, fie prin desorbție a impurităților sau se efectuează o purificare catalitică a gazelor. *Conversia cu vapori de apă la presiunea atmosferică* se aplică la prelucrarea a cca 80% din gazele utilizate ca materie primă (metan sau alte hidrocarburi), precum și în cazul gazelor de cocserie, a gazelor secundare rezultate în industria țițeiului sau din alte procese petrochimice. Procedeul a fost utilizat în Europa pentru prima dată la Tîrnăveni (1938), în prezent fiind aplicat, în formă modernizată, la toate uzinele de a. din țară. După saturarea metanului cu vapori de apă și desulfurarea lui cu ajutorul unui catalizator pe bază de oxizi de fier și oxid de zinc se realizează conversia în două trepte, care asigură formarea unui amestec N_2/H_2 în proporție de 1/3 (fig. 1). Înainte de introducerea lui în reactor, se amestecă cu abur supraîncălzit la 350°C în raport abur/CH_4 de 1,7—2 kg abur/Nm^3. Conversia în treapta I se efectuează într-un cuptor tubular, în prezența unui catalizator de nichel pe suport de Al_2O_3, introdus în țevile cuptorului încălzit prin arderea unui combustibil, cînd are loc reacția endotermă de conversie a metanului (arderea finală) la temperaturi cuprinse între 700—800°C:

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3\ H_2; \quad \Delta H_{298} = +205{,}98\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Restul de metan se convertește în treapta a II-a, tot catalitic și cu vapori de apă, la o temperatură superioară (950—1 050°C), arderea fiind întreținută de oxigenul din aer:

$$CH_4 + (2O_2 + 4\ N_2) \rightleftharpoons CO_2 + 2\ H_2O + 4\ N_2;$$

$$\Delta H_{298} = -41{,}03\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Tabelul 1

Conținutul în amoniac în funcție de presiune și temperatură

Temperatura, °C	Conținutul în NH_3 (% de volum), la presiunea:				
	50 at	100 at	300 at	600 at	1 000 at
200	74,38	81,54	89,94	95,37	98,29
400	15,27	25,12	47,0	65,2	79,82
600	2,25	4,52	13,77	23,10	31,43
700	1,05	2,18	7,28	12,60	12,87

În aceste condiții, conținutul în metan, în cazul amintit scade pînă la 0,1—0,5%. La rîndul său, monoxidul de carbon

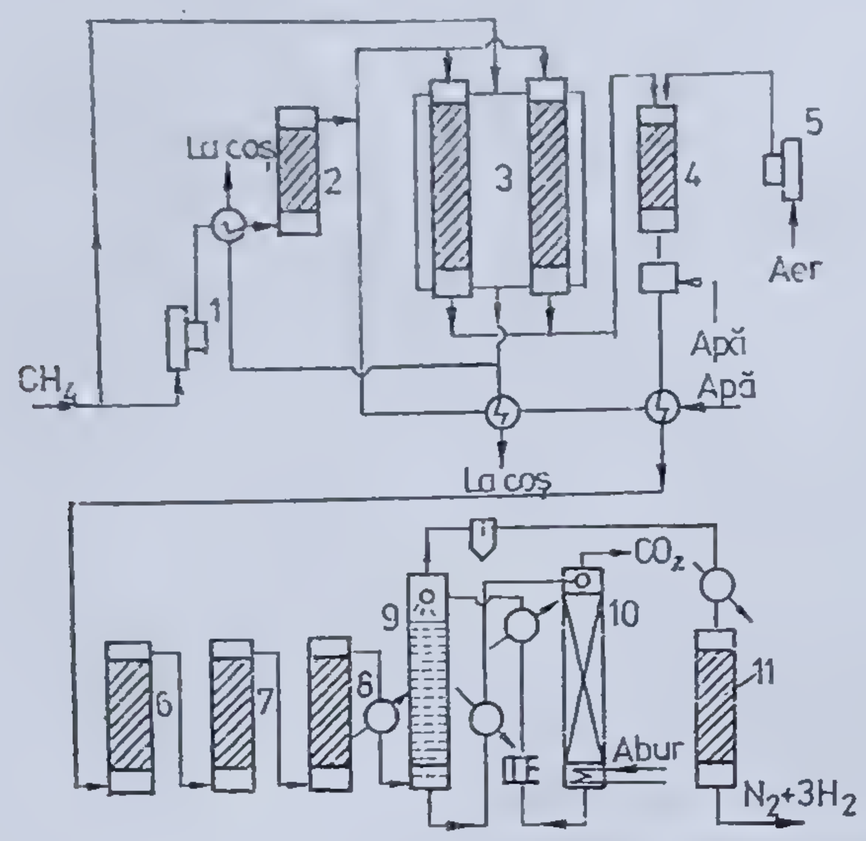


Fig. 1. Schema tehnologică de obținere a gazului de sinteză a amoniacului: 1-compresor; 2-reactor desulfurare; 3-reactor conversie treapta I; 4-reactor conversie treapta II; 5-compresor; 6-reactor conversie; 7-reactor desulfurare; 8-reactor conversie finală; 9-coloană absorbție CO_2; 10-coloană desorbție CO_2; 11-reactor metanizare CO.

rezultat se convertește catalitic (Fe_2O_3 și Cr_2O_3 7%), cu vapori de apă, la dioxid de carbon, conform reacției exoterme:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2;\ \Delta H_{298} = -41{,}03\ kJ \cdot mol^{-1}$$

După răcirea gazelor și recuperarea căldurii, acestea se comprimă și se trimit la instalația de sinteză a a. Caracteristicile procedeelor de conversie la presiune atmosferică sînt: randamentul înalt, pierderi mari de căldură (randament energetic slab), consum ridicat de metal, cost de investiție ridicat și preț de cost al gazului de sinteză ridicat. *Conversia cu vapori de apă la presiune ridicată* se realizează într-o instalație asemănătoare, adaptată la presiunea de lucru de 25 at și includerea în sistem a unor compresoare. Avantajele procedeului sînt: realizează recuperarea tuturor căldurilor din proces sub formă de abur supraîncălzit la 450°C și 40 at, asigurînd cca 40% din consumul energetic al secției, reduce capacitatea totală de comprimare, necesită un volum redus de utilaje și conducte pentru aceeași capacitate, determină o creștere însemnată a productivității. Procedeul are și o serie de dezavantaje nesemnificative, cum sînt: randament de conversie a metanului micșorat, folosirea unui exces mai mare de vapori de apă (apă/CH_4 cca 4/1), materiale rezistente la presiuni ridicate, sarcina de conversie pe treapta a II-a mai mare.

Conversia metanului cu oxigen, la presiune atmosferică sau la presiuni înalte, se aplică și în cazul utilizării gazelor de cocserie, a gazelor reziduale de la fabricarea acetilenei și a altor gaze cu conținut ridicat de hidrogen. În condițiile existenței de disponibilități de oxigen la preț scăzut, procedeul prezintă o serie de avantaje: construcția mai simplă a reactorului de conversie și din material ceramic în loc de metal, consum redus de combustibil, reacția fiind autotermă. Conversia se realizează pe baza reacțiilor:

$$CH_4 + 2\,O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2\,H_2O;\ \Delta H = -803{,}01\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$CH_4 + 1/2\,O_2 \rightarrow CO + 2\,H_2;\ \Delta H = -58{,}01\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2\,CO + 2\,H_2;\ \Delta H = +247{,}47\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Instalațiile de conversie cu oxigen se aseamănă cu cele de conversie cu vapori de apă, în sistem reactorul tubular fiind înlocuit cu un reactor cu catalizator, dispus într-un singur strat.

Procedee de sinteză. Diferitele procedee industriale de sinteză a a. pot fi clasificate după presiunea de lucru, construcția coloanelor de sinteză, sistemul de condensare, parametri tehnologici etc. În funcție de presiunea de lucru, deosebim: procedee la presiune joasă (pînă la 200 at), la presiune medie (200—450 at) și la presiune ridicată (peste 450 at). În principiu, toate cuprind trei etape importante: sinteza propriu-zisă, separarea a. și recircularea gazelor nereacționate. Datorită economicității energetice pe ansamblul tehnologic, în prezent, cele mai răspîndite procedee industriale de sinteză a a. se încadrează în grupa celor care lucrează la presiune medie. Prin introducerea turbocompresoarelor, ele cedează treptat prioritatea procedeelor la presiune joasă, cu capacități mari de producție. *Procedeele de sinteză la presiune medie.* La noi în țară, ca dealtfel în peste 80% din instalațiile pe plan mondial, se folosesc procedee la presiune medie, avînd la bază *procedeul Haber-Bosch*, 250—370 at, temperatura de sinteză 480—520°C, raport de reactanți H_2/N_2 de 2,5/1, sinteză volumară 20 000—50 000 m^3/hm^3, catalizator pe bază de fier, conținutul în a. al gazelor la ieșirea din coloana de sinteză fiind de 14—20% a. Prin răcire cu apă și a., a. se separă din gazele de la sinteză, iar gazele nereacționate se recirculă cu ajutorul unor compresoare cu piston sau centrifugale (fig. 2). În medie, capacitatea instalațiilor în funcțiune este de cca 1 500 t/zi, existînd preocupări pentru extinderea la 3 000 t/zi.

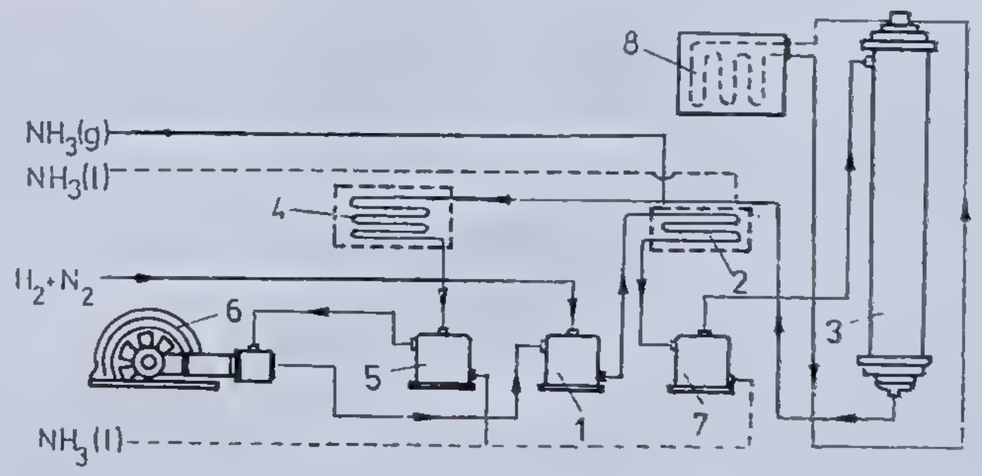


Fig. 2. Schema instalației de sinteză a amoniacului la presiune medie: 1-filtru; 2-răcitor cu amoniac; 3-coloană de sinteză; 4-răcitor cu apă; 5, 7-separatoare; 6-pompă de circulație; 8-încălzitor de pornire.

Procedeele de sinteză la presiuni joase (150—200 at), deși au ca principal inconvenient faptul că produc o concentrație mai scăzută de a. în gazele după sinteză, prin utilizarea de turbocompresoare cu abur în vederea acționării compresoarelor centrifugale, au devenit rentabile. Aceasta se datorește consumului redus de energie electrică și capacității mari de producție.

Procedeele de sinteză la presiune înaltă (1 000 at în cazul procedeului Claude), mai puțin răspîndite, asigură conversii cu mare randament, conținutul în a. al gazelor după sinteză fiind de 40%, iar separarea a. se efectuează într-o singură treaptă prin răcire cu apă, cînd a. se lichefiază. *Coloanele (reactoarele) de sinteză* sînt părțile cele mai importante dintr-o instalație de sinteză a a. O coloană de sinteză la presiune medie este formată dintr-un corp exterior și unul interior, de formă cilindrică (fig. 3). Corpul exterior, sau mantaua, înalt de 12 m, cu diametrul interior 0,8 m, este confecționat de obicei din oțeluri aliate cu nichel, crom sau vanadiu, grosimea peretelui fiind de 175 mm spre a rezista presiunii și difuziei hidrogenului prin metal. Corpul interior conține două compartimente: unul superior numit zona de reacție, în care pe un grătar se află plasat catalizatorul răcit de un schimbător de căldură al său, necesar asigurării unui regim

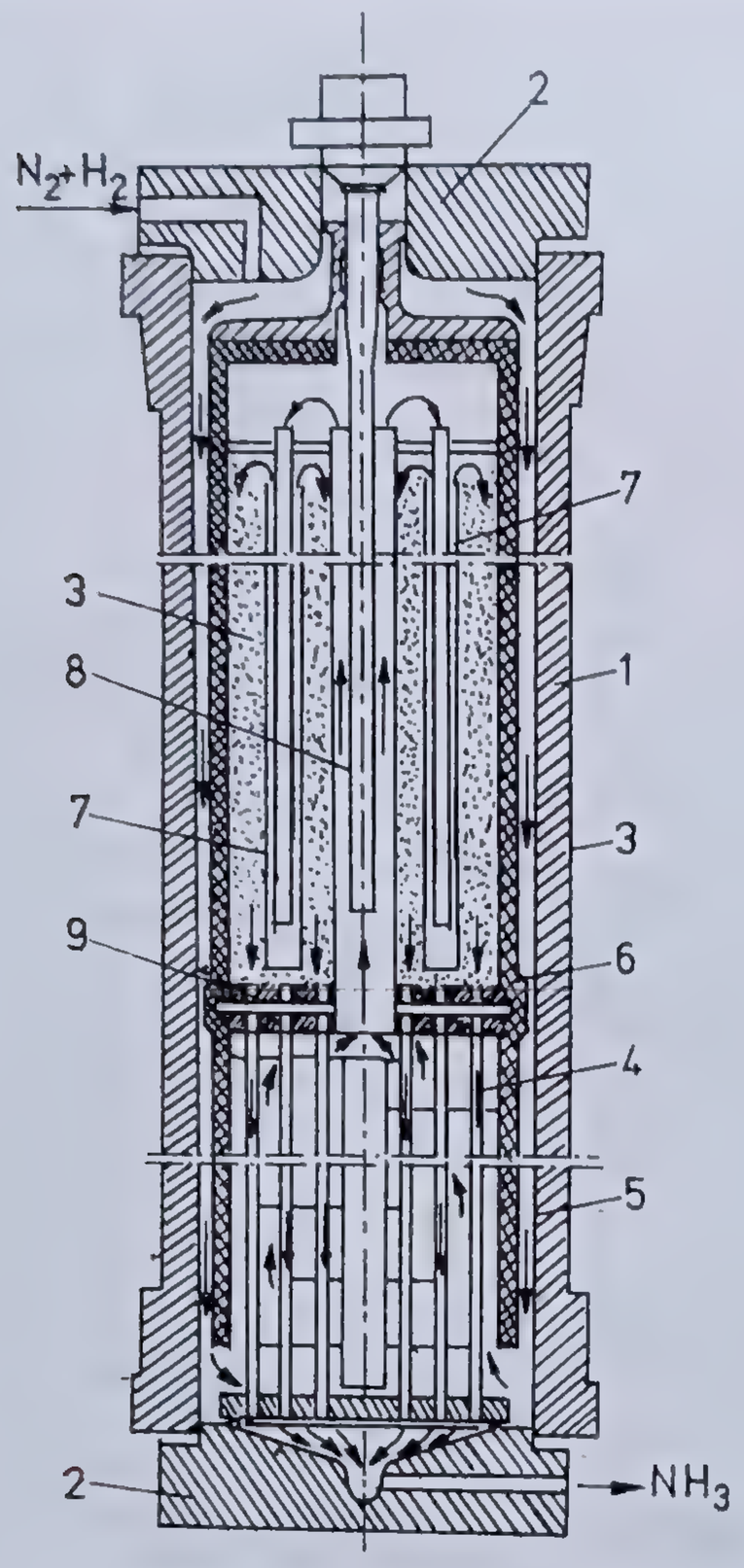


Fig. 3. Coloană de sinteză a amoniacului: 1-corpul coloanei; 2-capace; 3-cutia catalizatorului; 4-schimbător de căldură; 5-strat izolator; 6-grătar; 7-țevi schimbătoare de căldură; 8-țeavă centrală; 9-deschideri prin cutia catalizatorului.

caloric constant și un al doilea schimbător de căldură, în partea inferioară, cu misiunea preîncălzirii gazelor inițiale și răcirii a. de sinteză. În centrul zonei de reacție se găsesc încălzitoare electrice necesare amorsării reacției. Amestecul de azot și hidrogen cu temperatura de −30°C se introduce pe la partea superioară a coloanei, se circulă în jos pe lîngă pereți, unde se încălzește la 40—50°C, apoi se introduce în partea de sus prin tuburile schimbătoare de căldură, spre a se preîncălzi pînă la 300°C, trec prin țeava centrală și apoi prin țevile schimbătorului de căldură al catalizatorului, se ridică din nou la partea superioară și pătrund de sus în jos în zona de reacție peste catalizator la 500—550°C, circulă prin tuburile schimbătoare, răcindu-se pînă la 230—240°C și se evacuează prin partea de jos a coloanei. În tabelul 2 se dau principalele caracteristici ale unor coloane de sinteză a a. A. se livrează sub formă de soluții apoase cu 20—25% a., în butoaie sau cisterne de oțel, sau sub formă de a. lichid, în butelii de oțel la 35 at. Primele fabrici de a. din România au fost puse în funcțiune la Tîrnăveni (1938) și la Făgăraș (1939), fiind primele pe plan mondial care au folosit gazul metan ca materie primă pentru obținerea gazului de sinteză, pe baza procedeului de conversie cu vapori de apă. Pe lîngă fabricile de a. din cadrul Combinatelor chimice de la Făgăraș și orașul Victoria, care funcționează pe baza tehnologiilor clasice, s-au construit fabrici moderne de a. la Piatra Neamț, Craiova, Tîrgu Mureș, Turnu Măgurele, Slobozia și Arad. În afară de sinteza directă, a. se poate prepara industrial și pe alte căi. Dintre numeroasele procedee propuse, două prezintă interes industrial: separarea a. din apele amoniacale și prin hidroliza cianamidei de calciu. *Separarea* a. *din apele amoniacale* rezultate ca subprodus în procesul de cocsificare a huilei. În majoritatea instalațiilor, a. din gaze este izolat sub formă de sulfat de amoniu. Separarea a. din gaze se poate face prin metode directe, indirecte sau semidirecte. *Metoda indirectă* extrage a. din gaze (7—12 g/cm³) cu apă care circulă în contracurent într-o baterie cu turnuri de absorbție umplute cu inele Raschig sau grătare. În *metoda semidirectă*, o parte din a. se tratează direct cu acid sulfuric, iar apele amoniacale intră în caustificator, unde li se adaugă lapte de var. Prin încălzirea soluției, a. se degajă și trece în saturator, unde, împreună cu a. din gazele de la degudronare, se transformă în sulfat de amoniu, prin neutralizare cu acid sulfuric. În *metoda directă*, mai puțin

Tabelul 2

Principalele caracteristici ale unor coloane de sinteză a amoniacului

Nr. crt.	Tipul coloanei	Presiune de lucru, at	Temperatura medie a gazelor, °C	Viteza volumară, h^{-1}	NH_3 în gaze	Productivitate, $tNH_3/m^3/h$
1	Haber — Bosch (R.F.G.)	300—325	350—580	8000—10000	13—15	1
2	Montecatini (Italia)	280—300	520—550	7000—9000	12—14	1
3	Kellog (S.U.A.)	150—200	500—520	20000	11—12	1,3
4	Casale (S.U.A.)	60	615—630	20000	18—20	3,6
5	Claude (Franța)	900	620—660	30000	22—25	6,5

întrebuințată, gazele de la cocserie se spală direct cu acid sulfuric, rezultînd sulfat de amoniu.

Hidroliza cianamidei de calciu se realizează în autoclave de tip Laudis, cu o capacitate de 15 m³, conform reacției:

$$CaCN_2 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,NH_3 + CaCO_3$$

La 3 t cianamidă sînt necesare 6 m³ apă, 150 kg carbonat de sodiu și rezultă 550 m³ amoniac gazos.

Procedeul Serpeck propune obținerea a. prin hidroliza azoturii de aluminiu, furnizînd alumină:

$$2\,AlN + 3\,H_2O \rightarrow 2\,NH_3 + Al_2O_3$$

Dezavantajul lui constă în consumul mare de energie, necesar producerii azoturii de aluminiu (1 750—1 800°C).

Procedeul Careș, Gaskell și Hunter constă în încălzirea unui amestec de sulfat de sodiu cu sulfat de amoniu, cînd distilă a.

$$(NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 + 2\,NH_3$$

Procedeul P. L. Paull (1955) trece metan peste oxid de mangan (II) la 1 800°C și cu azotul din aer obține azotura de mangan (1 800°C), care apoi hidrolizează cu apa la 800°C.

În laborator, a. se obține prin încălzirea unor săruri de amoniu cu oxid sau hidroxid de calciu:

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$$

Întrebuințări și aspecte economice. A. este unul dintre produsele de bază ale industriei chimice, cea mai mare parte întrebuințîndu-se în industrie ca materie primă la fabricarea acidului

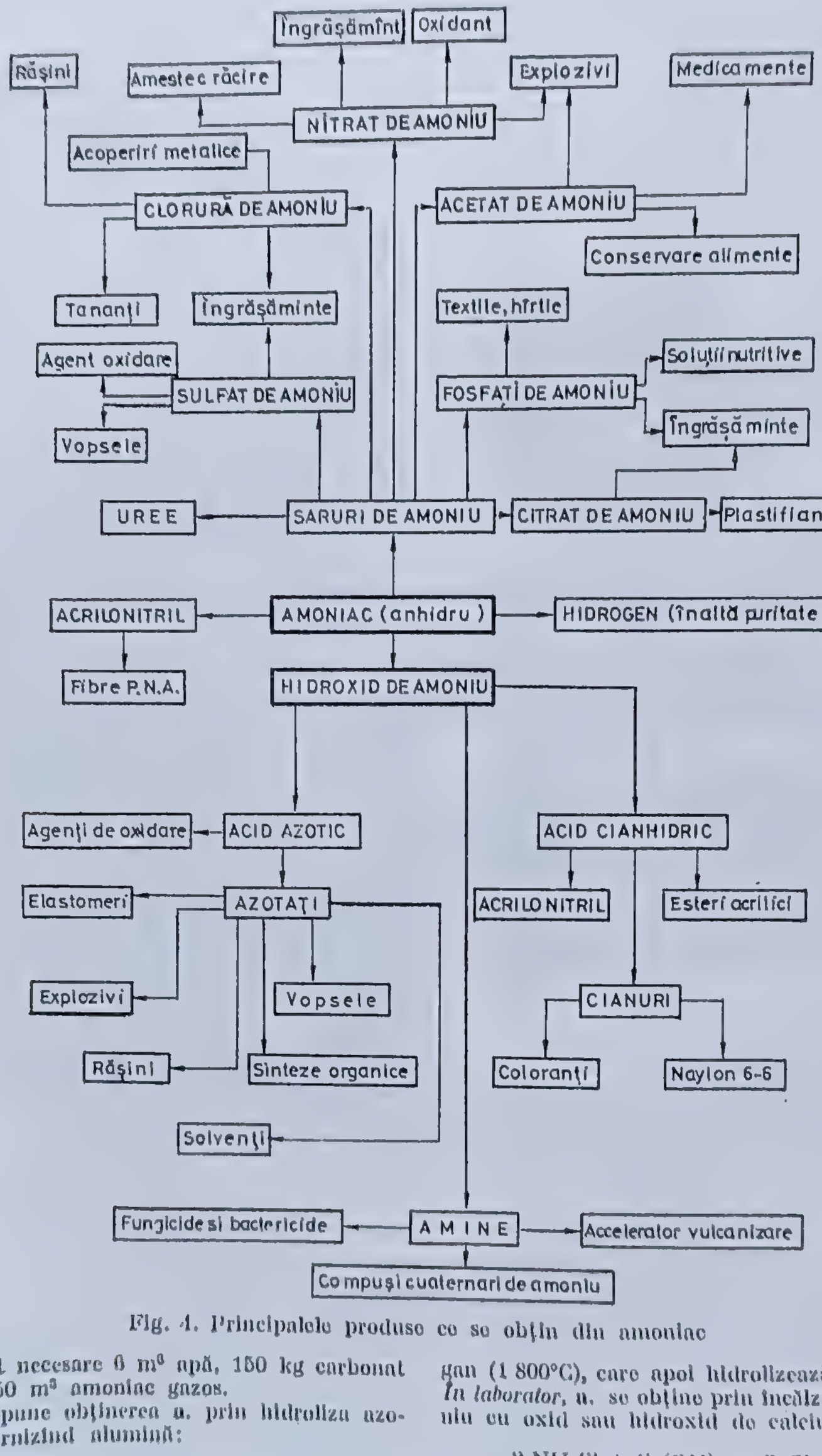


Fig. 4. Principalele produse ce se obțin din amoniac

azotic și a fertilizanților. Se utilizează, de asemenea, la fabricarea carbonatului de sodiu (Procedeul Solvay), în industria coloranților, la fabricarea unor materiale plastice și fibre sintetice, explozivi, celuloză și hîrtie, medicamente, în industria petrolieră, agent frigorific, în laboratoare, curățătorii și vopsitorii etc. (fig. 4). Din punct de vedere economic, industria a. deține cea mai mare pondere în balanța consumului tehnologic de gaze naturale. În contextul crizei mondiale de energie, dezvoltarea industriei a. se limitează tot mai mult la nevoile interne în cazul țărilor cu balanță energetică deficitară. Analizînd repartizarea valorilor pe produsele obținute din a. se constată că, deși industria de fertilizanți este principalul consumator de a. (75—80%), valorile produselor sale sînt cele mai mici, în comparație cu ale produselor unor ramuri industriale de mic tonaj (medicamente, coloranți etc.), care au o mare eficiență economică (fig. 5). Pentru asi-

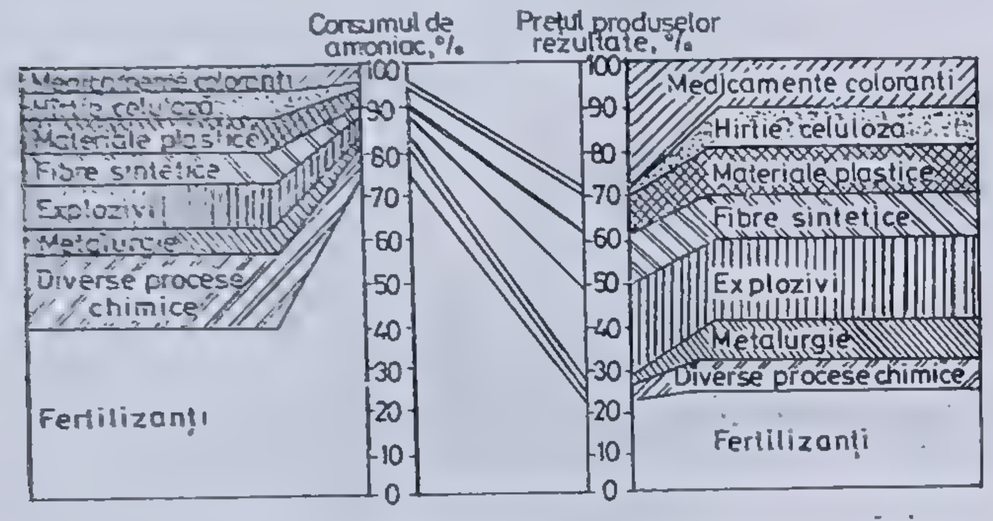


Fig. 5. Repartizarea valorilor pe produse obținute din amoniac.

gurarea unei dezvoltări eficiente este necesar ca în mod simultan cu dezvoltarea industriei de a. să se dezvolte și ramurile industriale de mic tonaj care produc derivați cu azot.

Bibl.: Gheorghiu, C., *Aspecte noi în sinteza anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971; Părăușanu, V., *Tehnologii chimice*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982; Volfkovici, S. I., Egorov, A. P., Epștein, D. A., *Tehnologie chimică generală*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1955; P. Baud, *Traité de chimie industrielle*, Masson et Cie Editeurs, Paris, 1951; D. Negoiu, *Tratat de chimie anorganică*, vol. II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972.

AMONIU v. AMONIAC.

AMONOLIZĂ, reacție a amoniacului lichid, analoagă reacției de hidroliză. Prezintă mare importanță în sinteza unor compuși cu azot. Este însoțită de variația concentrației ionilor de amoniu și amidură în amoniac lichid. Prin a. hidrurilor metalelor alcaline se formează amiduri metalice:

$$MH + NH_3 \rightleftharpoons MNH_2 + H_2$$

Hidrazina și hidroxilamina anhidre pot fi ușor preparate prin acțiunea amoniacului asupra sulfaților sau oxalaților respectivi. În general, oxizii metalelor nu suferă a. cu excepția celor ai metalelor alcaline și ai celor covalenți. Primii conduc la formarea de amiduri și hidroxizi, dintre cei covalenți, dioxidul de carbon formează un compus greu solubil de sare de amoniu a acidului carbamic, iar trioxidul de sulf, amestecuri de săruri de amoniu ale acizilor imidodisulfuric și sulfaminic. Comportarea halogenurilor și oxihalogenurilor în amoniac lichid este analoagă cu comportarea lor în mediu apos. Halogenurile ionice se pot separa din amoniac lichid sub forma de *amoniacați* sau *ammine*. Cu creșterea caracterului covalent al legăturii în urma a. apar combinații amino- substituite. Gradul de a. crește cu scăderea razei ionului metalic. Halogenurile de bor suferă a. totală, cu formare de $B(NH_2)_3$ sau $B_2(NH_2)_3$. În opoziție cu acestea, halogenurile celorlalte elemente din grupa III A nu suferă a. Halogenurile de siliciu și germaniu (cu excepția fluorurilor) sînt complet amonolizate rezultînd imide de tipul $M(NH)_2$, în cazul siliciului chiar amidură $Si(NH_2)_4$. Halogenosilanii SiX_nH_{4-n}, precum și derivații lor, alchilici sau arilici de asemenea, sînt complet amonolizați.

Halogenurile de Sn (IV) nu sînt amonolizate complet, în schimb la $-63°C$ și în prezență de clorură de amoniu, dau un compus coordinativ de forma $(NH_4)_2[SnCl_2(NH_2)_2]$. În cazul halogenurilor de Pb (IV) nu se observă reacții de a. Compusul $(NH_4)_2[PbCl_6]$ în amoniac lichid se transformă în $Pb_5N_6Cl_4$ cu structură ciclică și legături Pb—N, care detonează puternic. Halogenurile elementelor din grupa V A, cu excepția celor de bismut, suferă a. completă. Astfel, trihalogenurile de fosfor și arsen se transformă în $P(NH_2)_3$ respectiv $As(NH_2)_3$, iar cele de stibiu în SbN. Dintre halogenurile elementelor din grupa VI A, cele de sulfuril și disulfuril, cu excepția fluorurilor, dau naștere la reacții de a. completă. De exemplu, SO_2Cl_2 și $S_2O_5Cl_2$ se transformă în $SO_2(NH_2)_2$, iar SeX_4 și $TeBr_4$ în SeN, respectiv Te_3N_4. Fenomene de a. interesante se întîlnesc și la halogenurile elementelor tranziționale. Astfel a. halogenurilor elementelor din subgrupa titanului scade de la titan la hafniu. În cazul titanului, mai întîi se formează un aduct $TiX_4 \cdot 2NH_3$ și apoi succesiv $TiCl_3(NH_2)$, $TiCl_2(NH_2)_2$, $TiCl(NH_2)_3$ și $Ti(NH_2)_4$, în paralel existînd și o tendință de polimerizare (fig. 1.)

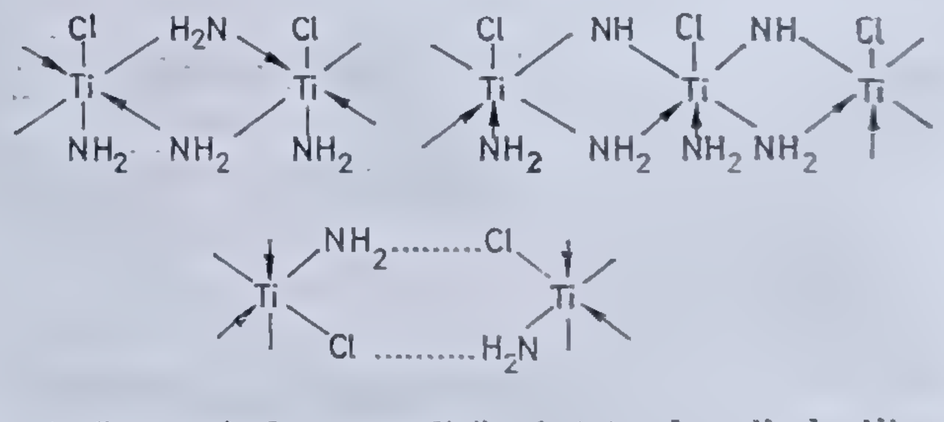


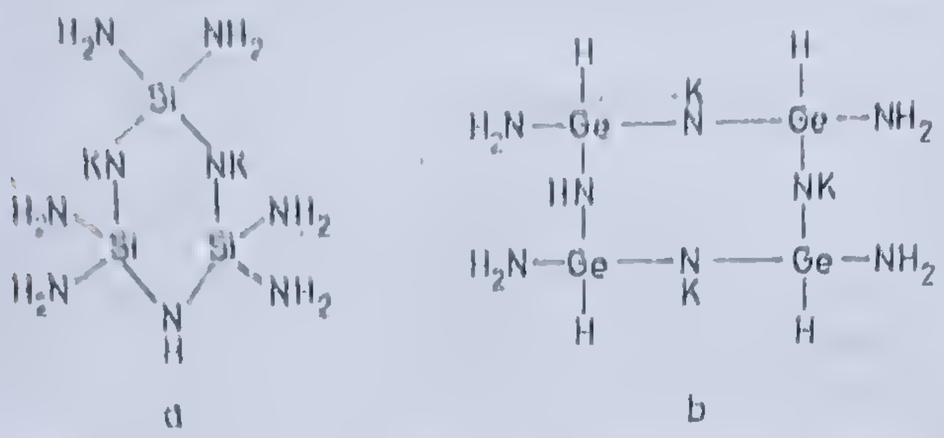
Fig. 1. Compuși de amonoliză ai tetraclorurii de titan.

Acidocomplecșii de tipul $K_2[TiCl_6]$ amonolizează în timp, rezultînd $K_2[TiCl_4(NH_2)_2]$. Compușii de zirconiu ZrX_4 și $M_2[ZrCl_6]$ probabil formează polimeri sau compuși de forma $3Zr(NH)_2 \cdot 7NH_4X \cdot 5NH_3$. Un caz particular de a. se întîlnește la pentafluorura de vanadiu VF_5, care mai întîi se reduce la vanadiu (IV) și apoi formează amoniacatul $VF_5 \cdot NH_3$, comportare analoagă cu a VCl_4 și $TiCl_4$. Analogul său, pentafluorura de niobiu, NbF_5, se deosebește prin aceea că nu suferă reducere și formează $NbF_5 \cdot 2NH_3$. Clorurile și bromurile de vanadiu și niobiu (V) se dizolvă perfect în amoniac lichid formînd compuși de tipul $MX_3(NH_2)_2$:

$$MX_5 + 4\,NH_{3(l)} \rightarrow MX_3(NH_2)_2 + 2\,NH_4X$$

Deci se observă reacția de a. și la halogenurile de vanadiu în stări de oxidare inferioare, prin contrast, VCl_2 formează un hexaammoniacat $VCl_2 \cdot 6NH_3$. Halogenurile cromului (II) și (III) în amoniac lichid formează ammine, iar cele de molibden și wolfram, în stări de oxidare superioare, genereazăă amoniacați, sau produși de a. De exemplu, WF_6 trece în $WF_6 \cdot 4NH_3$, iar $MoCl_5$ și WCl_6 trec în $MoCl_3(NH_2)_2$, respectiv $WCl_3(NH_2)_3$. Dihalogenurile de mangan, fier, cobalt și nichel formează amoniacați, iar în prezență de KNH_2 trec în amiduri simple de tipul $M(NH_2)_2$. Hexabromoosmiat (IV) de potasiu, $K_2[OsBr_6]$, în amoniac lichid se reduce la osmiu (III), rezultînd un compus de forma $Os(NH_3)_3\,OsBr_6$. Compușii element-organici ai elementelor din grupa IV A de forma $M(C_6H_5)_4$; M = Si, Ge, Sn, dau reacții de a. numai

în mediu de KNH_2. Astfel, tetrafenil-siliciul și tetrafenil-germaniul în $-78°C$ în amoniac lichid se transformă în compușii cărora li se atribuie formulele: $K_2Si_3N_9H_{13}$, respectiv $K_3Ge_4N_8H_{13}$ (fig. 2). De la tetrafenil-stanin $Sn(C_6H_5)_4$ și tetrafenilplumb



a b

Fig. 2. Amonoliza unor compuși element-organici în mediu de KNH_2: a-amonoliza $Si(C_6H_5)_4$ cu formare de $K_2Si_3N_9H_{13}$; b-amonoliza $Ge(C_6H_5)_4$ cu formare de $K_3Ge_4N_8H_{13}$

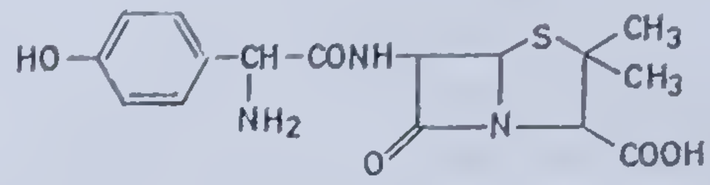
$Pb(C_6H_5)_4$ în amoniac lichid, se obține $K_2[Sn(NH_2)_6]$, respectiv $Pb(NH_2)_6$ și benzen, în comparație cu reacțiile de hidroliză apoasă, care conduc la hexahidroxocompuși de forma $K_2[M(OH)_6]$: M = Sn, Pb. Pentafenilderivații, $M(C_6H_5)_5$; M = As, Sb, Si, în prezență de KNH_2, la $-20°C$, formează compuși de tipul $K[M(NH_2)_2]$, a căror stabilitate scade de la As → Bi, iar în cazul bismutului, la temperatura camerei, se separă azotura BiN.

Bibl.: Gheorghiu, C., *Aspecte noi în sinteza anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971; Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*, T. Masson et Cie Éditeurs, Paris, 1956.

AMORTIZARE, în accepțiunea economică, semnifică recuperarea în formă bănească a valorii fondurilor fixe (capitalul fix) prin înglobarea valorii lor, în timp, în cheltuielile de producție. Folosit în tehnologie, termenul de a. desemnează scăderea în timp a amplitudinii unei mărimi de natură oscilatorie. În teoria sistemelor de reglare automată, a. este un aspect al amplificării, înțeleasă cu raportul (mărime de ieșire)/(mărime de intrare), în condițiile în care acest raport este subunitar. O buclă de reglare este liniară dacă introduce aceeași amortizare pentru toate perturbațiile și neliniară dacă amplificarea (și deci a.) depinde de amplitudinea perturbațiilor. Dacă această dependență este direct proporțională, perturbațiile mai mici vor fi amortizate mai puternic decît cele mari și stabilitatea buclei depinde de valoarea produsului (amplificare regulator) × (amplitudine perturbație). Dacă acest produs depășește unitatea, regulatorul va declanșa oscilații întreținute. Dacă dependența de amplitudine este invers proporțională, perturbațiile mici vor fi amplificate iar cele mari atenuate pînă la regimul de oscilații întreținute. A. critică e realizată de blocurile de reglare automată fără suprareglare deci fără depășirea mărimii prescrise. A. în sfert de amplitudine e obținută de regulatoare cu bandă de proporționalitate de 200% și care realizează reducerea de 4 ori a amplitudinii oscilațiilor în timp de o perioadă.

Bibl.: Shinskey, F. G., *Practica sistemelor de reglare automată a proceselor industriale*, Ed. Tehnică, București, 1969; Papadache, I., *Automatica aplicată*, Ed. Tehnică, București, 1971; Netușil, A. (sub redacția), *Theory of Automatic Control*, Mir Publishers, Moskva, 1978.

AMOXICILINĂ, $C_{16}H_{19}N_3O_5S$, acid 6-[(-)-α-amino-4-hidroxifenilacetamido-]-penicilanic, antibiotic β-lactamic din grupa penicilinelor de semisinteză, cu masa mol. 365,4. Pulbere albă, cristalină, puțin solubilă în apă, practic insolubilă în acetonă, benzen, cloroform. Stabilă în soluții apoase cu *p*H 3,5—6. Cristalizează cu trihidrat, stabil; $[\alpha]_D^{20}$ + 248...268; se dizolvă în 250 părți apă și 350 părți metanol. A. se obține prin acilarea acidului 6-aminopenicilanic cu (-)-2-(*p*-hidroxifenil)-glicină sub formă de clorură clorhidrat sau anhidridă. Este un antibiotic care acționează prin inhibarea sintezei peretelui celular bacterian. Ca spectru antimicrobian și utilizare este asemănătoare ampicilinei, dar este mai bine absorbită la administrare pe cale orală și dă concentrații serice mai mari. Ca și ampicilina, nu este activă față de bacteriile producătoare de penicilinază. Sin. *α-Amino-p-hidroxibenzilpenicilină, Amoxil, p-hidroxiampicilină.*



Amoxicilină

AMP(ACID ADENOSIN-5-MONOFOSFORIC) v. **NUCLEOTIDE, NUCLEOZIDE.**

AMPER, unitate a intensității de curent electric, simbolizată prin A, egală cu intensitatea curentului care traversînd doi conductori rectilinii și paraleli, de lungime infinită și secțiune circulară neglijabilă, aflați în vid la distanța de 1 m, produce o forță de $2 \cdot 10^{-7}$ N/m.
După numele fizicianului francez André Marie Ampère (1775—1836).

AMPEROMETRIE, grupă de metode cantitative de analiză care, determinînd intensitatea curentului electric care străbate un electrod, la potențial constant, permit calcularea concentrației unei specii chimice care se oxidează sau se reduce pe electrod. Aceste metode se bazează deci pe procesul de electroliză.
Procesele de electrod implicate în electroliză sînt: reacția electrochimică și fenomenele de transport de masă la care participă specia electroactivă care se determină, între suprafața electrodului și restul soluției;
În condiții controlate:
— migrarea speciei electroactive devine neglijabilă datorită introducerii în soluție a unui electrolit suport inactiv, chimic și electrochimic și introdus în soluție în concentrație predominantă pentru a prelua migrarea;
— convecția se menține la o viteză constantă și mare prin agitare cu viteză adecvată a soluției;
— difuzia speciei electroactive se manifestă în stratul de la suprafața electrodului, numit *strat de difuzie*, datorită gradientului de concentrație care apare aici ca urmare a procesului de electroliză.
În aceste condiții, prin egalizarea vitezei reacției electrochimice cu viteza de transport prin difuzie, se realizează *regimul staționar de difuzie.* În regimul staționar de difuzie, concentrația speciei electroactive rămîne constantă în timp pe suprafața electrodului, valoarea sa depinzînd de valoarea potențialului aplicat. Parametrul timp nu influențează deci concentrația speciei electroactive pe suprafața electrodului în regimul staționar de difuzie.
Fenomenul de difuzie fiind un fenomen lent, el controlează intensitatea curentului care străbate interfața soluție-electrod și deci curenții de electroliză sînt curenți de intensități mici. Viteza reacției electrochimice este dependentă de potențialul de electrod, mărindu-se odată cu mărirea potențialului pentru un proces de oxidare și micșorarea potențialului, pentru un proces de reducere. Mărirea vitezei reacției electrochimice aduce după sine o mărire a gradientului de concentrație în stratul de difuzie și deci o mărire a vitezei de transport prin difuzie. La o valoare a potențialului care anulează concentrația speciei pe suprafața electrodului, gradientul de concentrație atinge valoarea sa maximă și totodată viteza de transport prin difuzie atinge valoarea maximă. Din acest moment și intensitatea curentului de electroliză ajunge la o valoare maximă (limită) care

nu mai depinde de potențialul impus, așa cum se arată pe curba $i = \varphi(\varepsilon)$ din fig. 1.

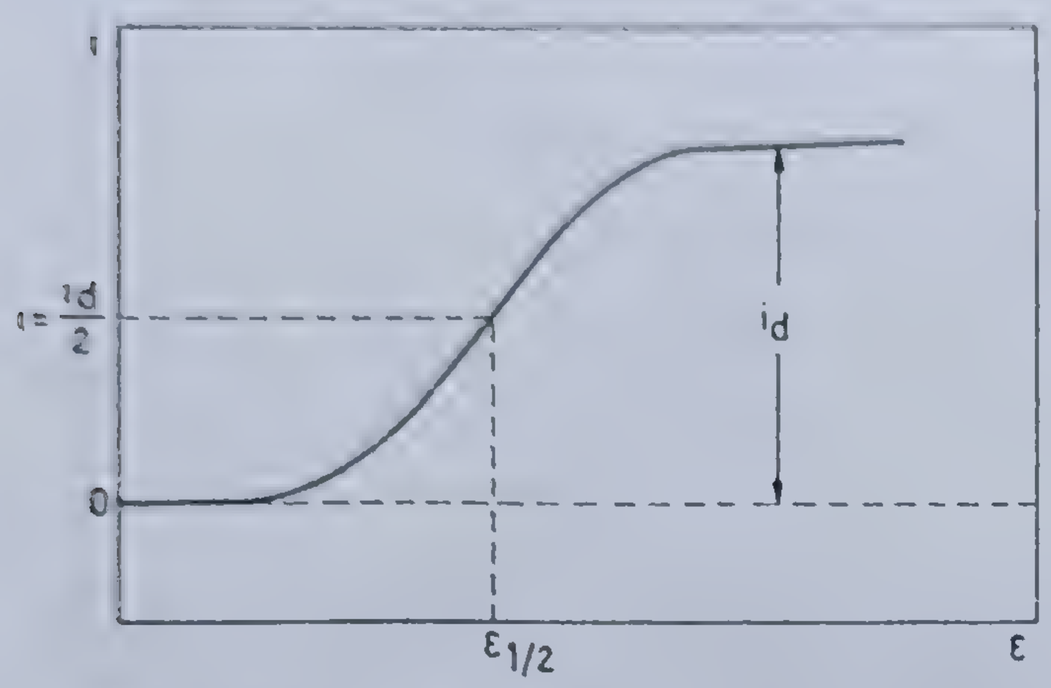


Fig. 1. Curba $i = \varphi(\varepsilon)$ pentru un proces de oxidare

Curentul limită este deci controlat de difuzie și este denumit *curent limită de difuzie*, i_d. Curentul limită de difuzie este funcție de valoarea maximă a gradientului de concentrație pe suprafața electrodului, deci de concentrația Co a speciei electroactive în soluție. În domeniul de potențiale în care curba $i = \varphi(\varepsilon)$ este pe palier,

$$i_d = K \cdot Co$$

în care K este constanta de difuzie, a cărei valoare depinde de natura și dimensiunile speciei electroactive, de mediul în care se realizează electroliza și de temperatură. Această relație constituie principiul de bază al metodelor amperometrice de analiză.

Un regim cvasistaționar de difuzie se realizează prin folosirea electrodului picurător de mercur pe care, prin desprinderea picăturii de mercur, la intervale scurte (2-3s) și constante de timp, procesele de electrod se reiau periodic în condiții identice. Curentul de electroliză prezintă în acest caz o variație periodică, dar prin măsurarea lui cu un instrument amortizat se obține un curent mediu care este funcție de timpul de viață al picăturii. Metodele amperometrice în regim cvasistaționar de difuzie realizat cu electrodul picurător de mercur sînt numite *metode polarografice* (v. *Polarografie*). În polarografie, curentul mediu limită de difuziune $\bar{I}_d$ este de asemenea proporțional cu concentrația speciei electroactive:

$$\bar{I}_d = K' \cdot Co$$

în care K' este diferit de K (regim staționar).

Metodele amperometrice de analiză pot fi directe sau indirecte.

Metodele amperometrice directe folosesc o curbă de etalonare $i_d = f(Co)$ sau $\bar{I}_d = f'(Co)$ și se realizează mai mult în regim cvasistaționar de difuzie (v. *Polarografie*).

Metodele amperometrice indirecte sau *titrările amperometrice* folosesc curbele de titrare care reprezintă variația curentului limită de difuziune i_d sau $\bar{I}_d$ pe parcursul unei transformări chimice cantitative a speciei electroactive, transformare produsă prin adăugarea unei soluții a reactivului de titrare. Pentru realizarea unei titrări amperometrice este necesar ca în reacția chimică de titrare:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

să existe cel puțin o specie chimică electroactivă care să se reducă sau să se oxideze pe un electrod, la potențial impus. În funcție de numărul speciilor electroactive implicate în reacția chimică de titrare și de natura acestora, curbele de titrare amperometrică pot avea diferite aluri, de exemplu

— numai specia A este electroactivă, se reduce (fig. 2.a) sau se oxidează (fig. 2.b);

— numai specia B este electroactivă, de exemplu se reduce (fig. 2. c);

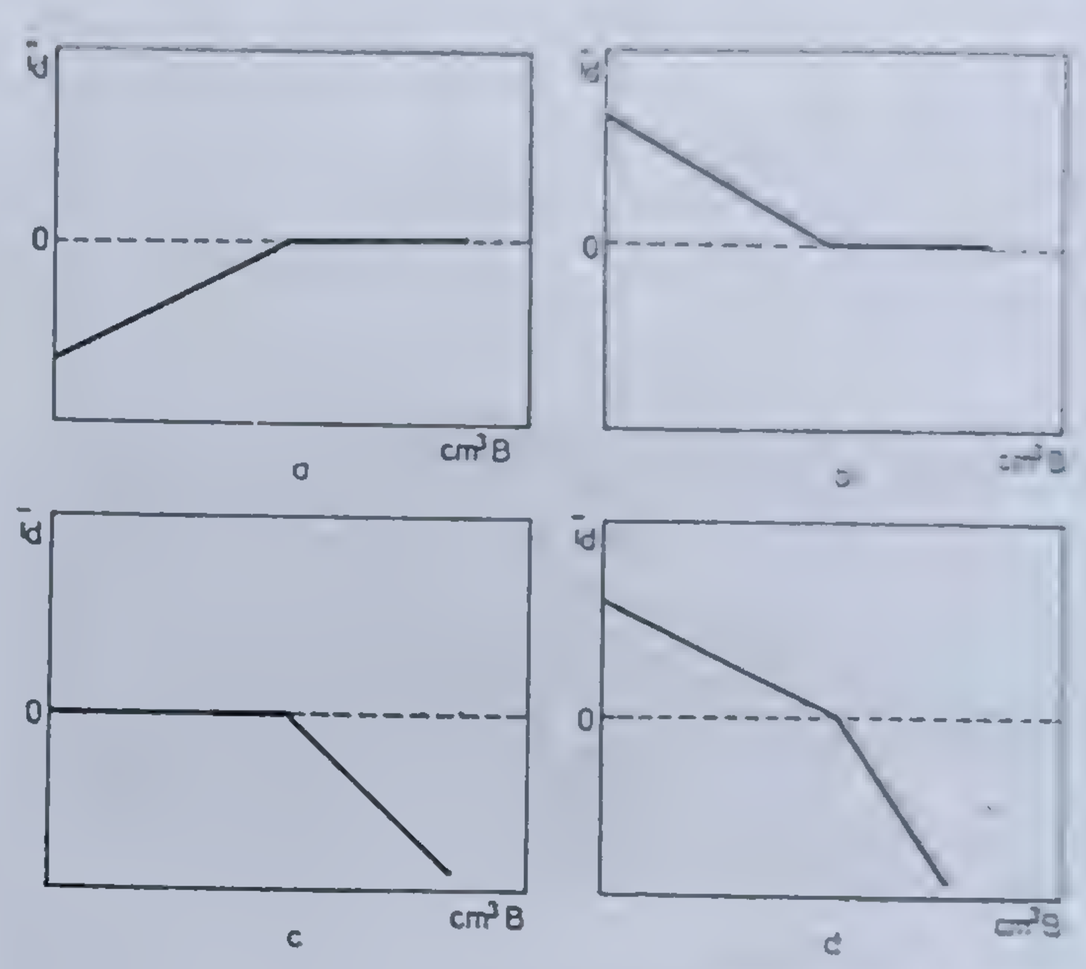


Fig. 2. Alura cîtorva curbe de titrare amperometrică bazate pe reacția chimică $A + B \rightleftharpoons C + D$

— speciile A și B sînt electroactive și anume A se oxidează, iar B se reduce (fig. 2.d).

În toate cazurile, cele două drepte se intersectează în punctul de echivalență al titrării.

Titrările amperometrice se pot realiza și în cazul cînd nici una din speciile chimice implicate în reacția de titrare nu este electroactivă, dacă se folosesc *indicatorii amperometrici*. De exemplu, în cazul unei reacții chimice de titrare a cationului M^{3+}, inactiv electrochimic la potențialul de lucru, cu complexon EDTA (Y^{4-}), inactiv electrochimic:

$$M^{3+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{3-},$$

titrarea amperometrică se poate realiza cu ajutorul unui electrod de mercur, la un potențial impus la care mercurul se oxidează,

$$Hg - 2e^- \rightleftharpoons Hg^{2+} \qquad (a)$$

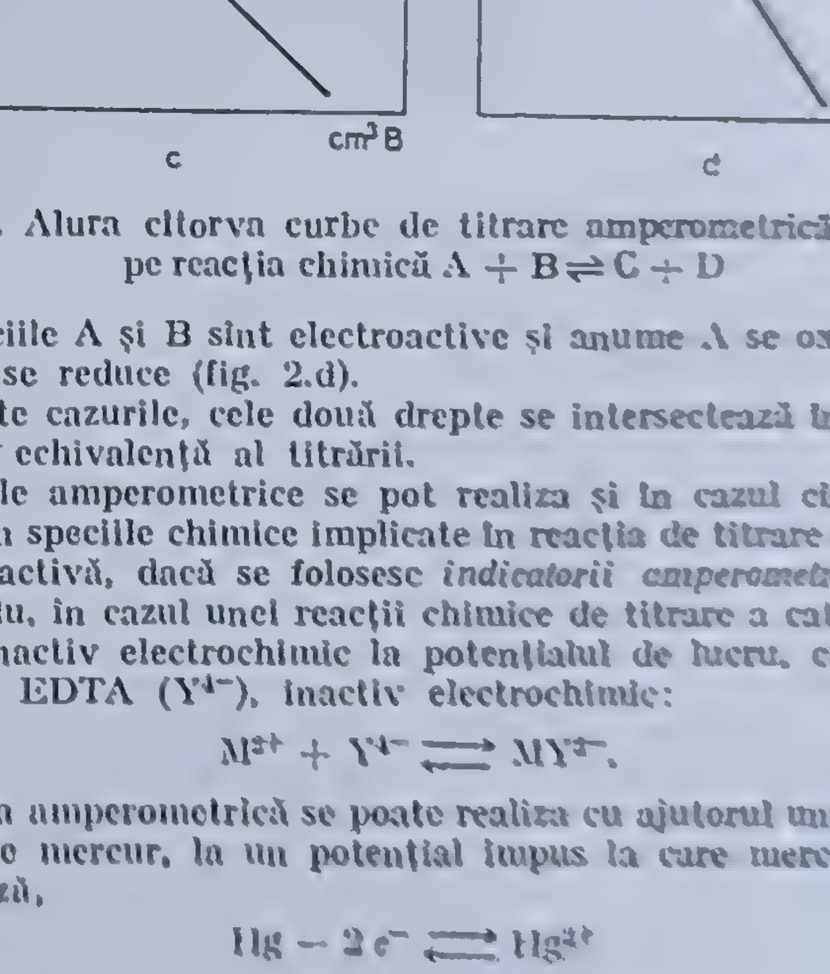


Fig. 3. Alura curbei de titrare amperometrică a unui cation Al^{3+}, inactiv electrochimic, în prezența echilibrului $Hg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons HgY^{2-}$ ca indicator amperometric.

în prezența complexonului, ionii Hg^{2+} sînt complexați.

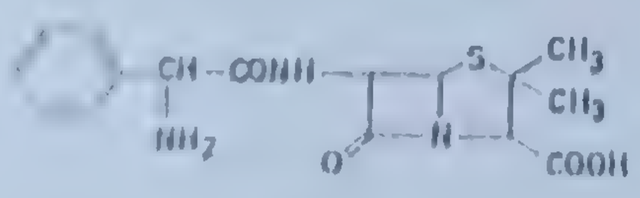
$$Hg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons HgY^{2-} \qquad (b)$$

Reacția electrochimică (*a*) este competitivă cu reacția chimică (*b*) prin intermediul ionului comun Hg^{2+}, reacția globală fiind:

$$Hg + Y^{4-} - 2e^- \rightleftharpoons HgY^{2-}$$

Această reacție se produce numai după echivalență, cînd în soluție va exista un exces de complexon și joacă rol de indicator amperometric. Pînă la echivalență curentul va fi nul, iar după echivalență el va crește proporțional cu excesul de complexon (fig. 3). *V.* și *Polarografie, Indicatori electrochimici, Titrare instrumentală.*

AMPICILINĂ, $C_{16}H_{19}N_3O_4S$, acid 6-[D(-)-α-aminofenilacetamido]-penicilanic, antibiotic β-lactamic din grupa penicilinelor de semisinteză, cu masa mol. 349. **A.** anhidră este o pulbere albă, cristalină, cu p.t. 202°C (desc.), $[\alpha]_D^{23} = 287{,}3$ (1% apă). Este solubilă în 150 părți apă, aproape insolubilă în alcool, acetonă, cloroform, pK_1 2,66; pK_2 7,25. Formează hidrați cristalini (cu 1—3 molecule de apă), din care trihidratul este cel mai stabil; punctul izoelectric la *p*H 4,85. Sarea sodică se dizolvă în două părți apă, este insolubilă în benzen, eter, tetraclorură de carbon. Stabilitatea în soluții apoase este influențată de *p*H, degradarea alcalină fiind de 1 400 de ori mai rapidă decît cea acidă. **A.** se obține prin acilarea acidului 6-aminopenicilanic în mediu anhidru sau acetonic-apos, cu clorhidratul clorurii acidului D(-)-α-aminofenilacetic. Se izolează prin cristalizare din apă, ca trihidrat. Sarea de sodiu se obține din a. trihidrat sau anhidră prin cristalizare din solvenți anhidri sau prin liofilizarea ori atomizarea soluțiilor apoase. **A.** este unul din cele mai eficiente antibiotice cu spectru larg, fiind folosită la tratarea infecțiilor tractului respirator, gastro-intestinal, urinar, provocate de microorganisme Gram pozitive (*Staphylococcus aureus, Streptococcus*) și Gram negative (*Haemophylus influenzae, Escherichia coli, Proteus mirabilis și vulgaris, Salmonella, Shigella*). **A.** este relativ instabilă față de β-lactamaze. **A.** acționează prin inhibarea sintezei peretelui celular bacterian. Fiind relativ stabilă în mediu acid, se poate administra pe cale orală. Sarea sodică injectabilă se utilizează în cazul infecțiilor severe, cînd sînt necesare concentrații sangvine mari. **A.** este foarte puțin toxică, dar poate produce tulburări digestive prin acțiune directă sau prin modificarea echilibrului natural al florei microbiene intestinale. Nu se administrează bolnavilor hipersensibili la penicilline. Sin. α-*Aminobenzilpenicillina.*
V. și *Antibiotice β-lactamice.*



Ampicilina

AMPLASARE, ansamblu de criterii, reguli, normative, standarde care stabilesc toate detaliile privind așezarea utilajelor într-o instalație chimică, a instalației într-un combinat, a combinatului într-o anumită zonă geografică. Dacă studiile de a. se desfășoară simultan cu proiectarea instalației și coordonat cu proiectarea, devin posibile condiționări reciproce, apar variante optimale privind trasee minime de conducte, folosirea transportului gravitațional, utilizarea intensivă a terenurilor afectate, apropierea surselor de materii prime și/sau a facilităților de transport (autostrăzi, porturi) etc. Informațiile necesare la stabilirea a. utilajelor în instalație și a instalației însăși sînt cuprinse în breviarul următor:
1. Schema tehnologică a procesului care să cuprindă
1.1. Fiecare utilaj și dimensiunile sale de gabarit;
1.2. Materialele de construcție pentru utilaje și conducte pentru cazurile în care vor fi necesare măsuri speciale de susținere sau condiții aparte de amplasare;
1.3. Toți factorii ce participă la proiectarea conductelor (presiuni și temperaturi de operare, debite, natura fluidului, lichide, vapori, paste, nămoluri etc.).
2. Desenele de utilaje vor indica:
2.1. Dimensiunile de montaj și amplasare;
2.2. Prescripții privind spațiul minim ce urmează a fi lăsat liber pentru reparații, întreținere, înlocuire;
2.3. Poziția și cotele punctelor de conexiuni cu alte utilaje.
3. Date despre manipularea materialelor și circulația în jurul utilajelor:
3.1. Distanța minimă pînă la aparat;
3.2. Bariere, șanțuri, ziduri de protecție;
3.3. Ventilare necesară.
4. Planul terenurilor ce urmează a fi ocupate de instalație, în care să figureze:
4.1. Amplasarea, traseul și caracteristicile surselor de apă, aer, abur, precum și rețelele de canalizare;
4.2. Depozite sau conducte de materii prime și produse prelucrate;
4.3. Surse de poluare atmosferică. Ele pot afecta procesele ce folosesc aerul atmosferic sau pe operatori.
5. Caracteristicile solului.
6. Condiții atmosferice referitoare la:
6.1. Caracteristicile extreme ale vremii și segmentele de instalații ce necesită protejare specială împotriva acestor extreme (spații închise, climatizate etc.);
6.2. Direcția prevalentă a vîntului și circulația atmosferică locală vor hotărî poziția și înălțimea prizelor de aer și a coșurilor de evacuare.
7. Spații construite și instalații auxiliare necesare.
7.1. Camere de comandă și urmărire a instalației, laboratoare;
7.2. Birouri, vestiare, grupuri sanitare;
7.3. Instalații de stins incendii;
7.4. Ateliere de întreținere, depanare;
7.5. Depozite de materiale și piese de schimb de primă necesitate în instalație;
7.6. Scripeți, cabestane, poduri rulante.
8. Drumuri de acces, căi ferate uzinale, rampe de încărcare-descărcare, cheiuri.
9. Prescripții de proiectare ce includ:
9.1. Spațiul minim necesar între utilaje și între alte construcții adiacente;
9.2. Panta maximă a scărilor de acces și înălțimea nivelurilor (pentru construcțiile etajate);
9.3. Cota minimă a estacadelor care să permită accesul echipelor și utilajelor de întreținere și a mașinilor de stins incendiul;
9.4. Traseele și modul de instalare a cablurilor electrice și telefonice (aeriene sau îngropate);
9.5. Amplasarea starterelor pentru motoare (în apropierea acestora sau într-o cameră de comandă).
10. Dezvoltări ulterioare posibile ale instalației. Problema de a. e în general subdeterminată, în sensul că restricțiile impuse definesc un domeniu posibil de soluții între care experiența inginerească trebuie să o aleagă pe cea mai eficientă economic. Studiile de a. se fac pe planuri (desene) sau pe machete la scară. Desenele de a. se elaborează în mai multe etape, începînd cu orientarea generală a instalației și a compartimentelor sale mai importante, continuînd cu aranjarea tuturor utilajelor pe orizontală și/sau pe verticală, terminînd cu specificarea tuturor detaliilor de orientare a racordurilor, a traseelor de conducte, a tuturor cotelor de montaj. Pe planurile de a. se vor indica zonele ce necesită protecție antiex, localizarea echipamentelor de stingere a incendiilor și de protecție a muncii, zonele ce necesită

protecție anticorozivă, zonele pavate, șanțuri, valuri de pământ, canalizare și în general orice alte informații care facilitează coordonarea între diferitele compartimente ce contribuie la proiectarea și realizarea instalației.

Bibl.: Suciu, Gh. C., *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1974; Landau, R., *The Chemical Plant*, Reinhold, New-York, 1966.

AMPLIFICATOR FLUIDIC, ansamblu de fenomene produse de cazuri particulare de curgeri ale jeturilor de fluide, ce permit analogia lor cu sisteme de amplificare din alte domenii (sisteme la care ieșirea este proporțională cu intrarea). La curgerea unui jet de fluid printr-un orificiu în apropierea unui perete (fig. 1), se disting trei zone: a) zona de recircu-

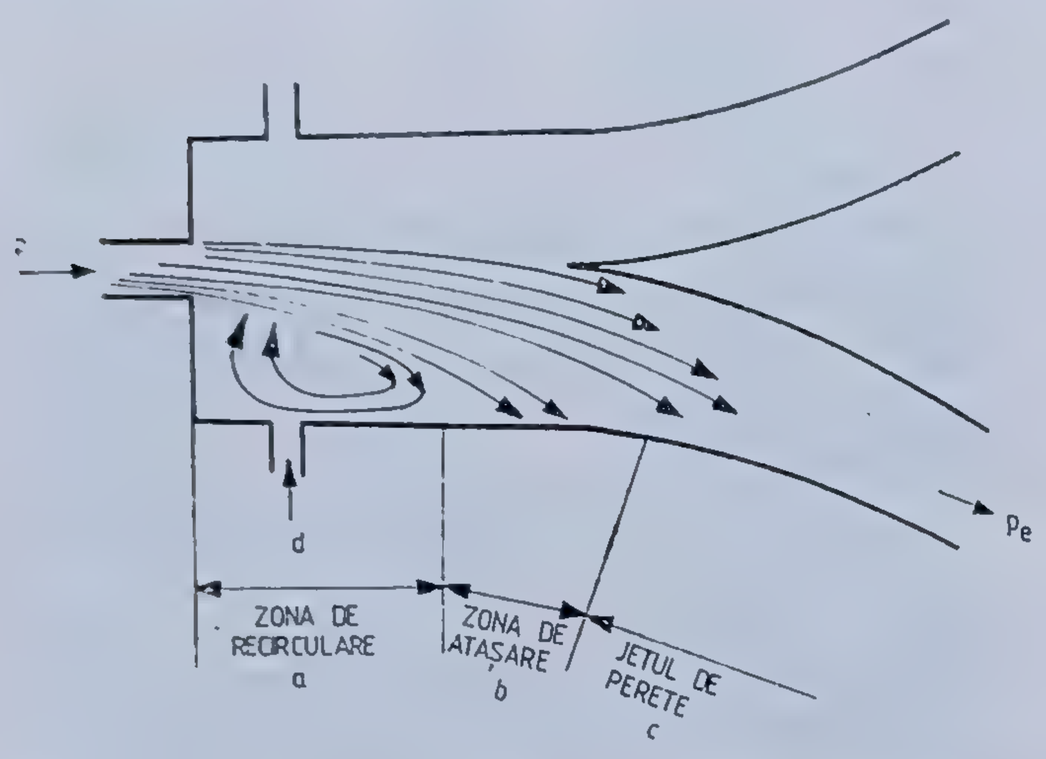


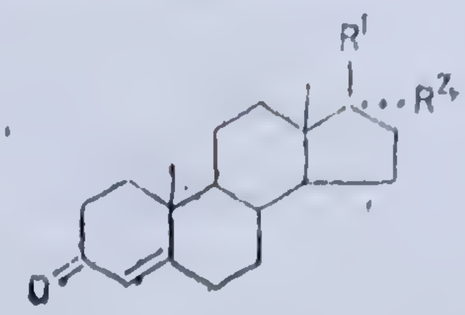
Fig. 1. Schema de principiu a dispozitivelor fluidice de comutație și amplificare.

lare, b) zona de atașare, c) jetul de perete. Prin injecție sau eliminare de fluid în zona *a*, se poate deplasa zona de atașare *b* obținînd un control foarte exact al jetului de fluid. Efectul este folosit în dispozitivele fluidice de amplificare. S-au notat cu p_i, p_e intrarea respectiv ieșirea din sistem, iar cu *d* debitul fluidului de control. În funcție de geometria de curgere, ieșirea poate fi foarte sensibilă față de debitul de control, obținînd o proporționalitate cu controlul, efect ce stă la baza a.f.

Bibl.: Reynolds, A. J., *Curgeri turbulente în tehnică*, Ed Tehnică, București, 1982.

ANABOLIZANȚI, grup de substanțe chimice care stimulează metabolismul proteic. În mod fiziologic, metabolismul proteic este reglat de către hormonii androgeni (V. *Androgeni*). Influența hormonilor androgeni (obținuți din urină de bărbat) asupra metabolismului proteic a fost observată prima dată de către Kochakian și Murlin (1935) și mai tîrziu de Papanicolau și Falk (1938). Efectele anabolice ale androgenilor de sinteză au fost cercetate și stabilite de către Kenyon (1942). În terapeutică se utilizează produși derivați de la androgenii naturali testosteron și dihidrotestosteron. Numeroase cercetări au urmărit obținerea unor substanțe cu efect anabolic dar fără efect androgen (masculinizant). A. sînt indicate la denutriți, convalescenți, bătrîni, distrofii musculare, întîrzierea creșterii la copii. Principalele structuri utilizate ca anabolizante sînt arătate în fig. 1.
V. și *Androgeni, Testosteron.*

Denumirea	R^1	R^2
Testosteron	OH	H
Testosteron-propionat	EtCOO	H
Metiltestosteron	OH	Me



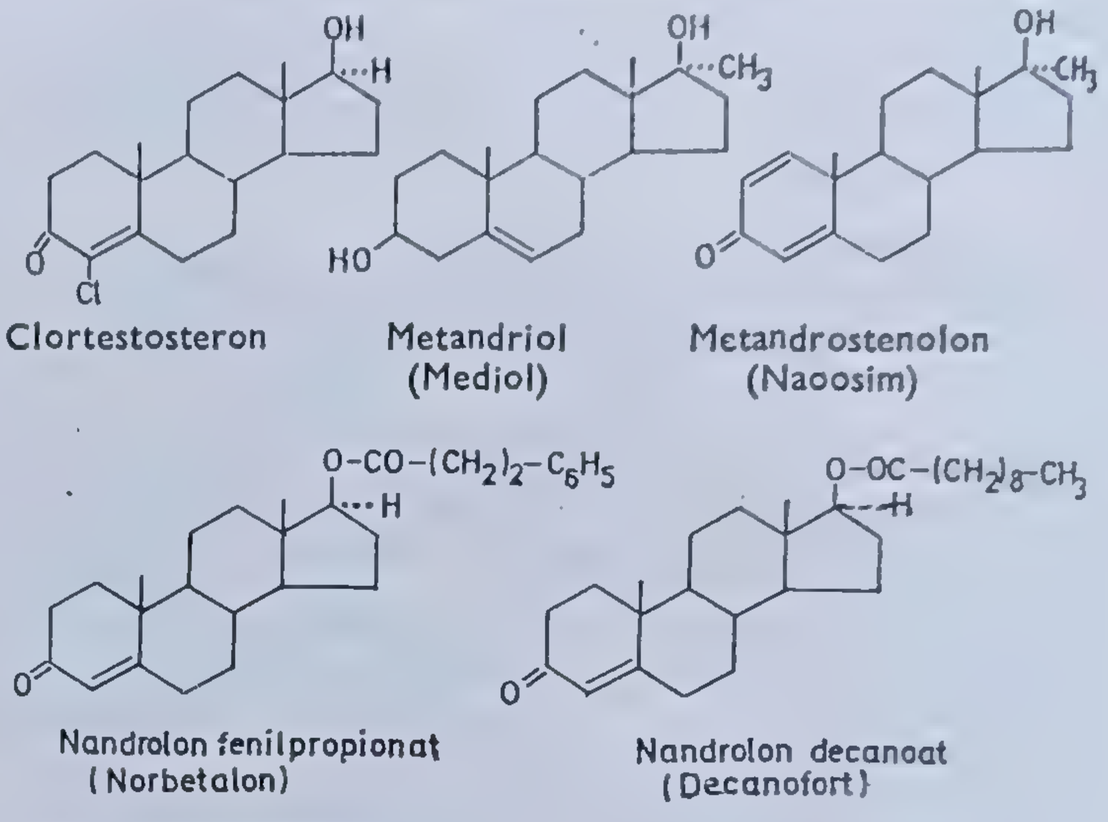


Fig. 1. Anabolizante

ANAFOREZA, deplasarea spre anod a particulelor coloide încărcate electric negativ (V. *Electroforeză* și *Cataforeză*).

ANALEPTICE, grup de substanțe chimice cu proprietăți stimulatoare ale sistemului nervos central. Ele pot fi împărțite, în funcție de porțiunile din sistemul nervos unde acționează cu predominanță, în: a. *psihomotorii* (cafeină, amfetamină, fenmetrazină, metilfenidat); a. *bulbare* (bemegrid, doxaprim, nicetamidă, pentetrazol); a. *medulare* (stricnină); *antidepresive* (amine triciclice, inhibitorii monoaminoxidazei, litiu); *neurotonice* (acid glutamic, meclofenoxat, piritioxină, hematoporfirină, lecitine). Structurile analepticelor psihomotorii sînt arătate în fig. 1.
Cafeina, teobromina, teofilina sînt xantine metilate ce constituie alcaloizii principali din fructele de *Coffea arabica*, sau din frunzele de *Thea sinensis*. Cafeina se mai găsește și în semințele de *Theobroma cacao* (de unde se obține cacao și apoi ciocolata) și în nucile de *Cola acuminata* (de unde se obține cola).
A. psihomotorii sînt utilizate, în funcție de doză, în intensificarea activității psihice cu favorizarea funcțiilor intelectuale (asociații de idei, efort intelectual) și stimularea activității motorii. În ultima vreme sînt utilizate pe scară din ce în ce mai largă diverse băuturi (ceai, cafea, cacao, coca-cola) care conțin cafeină și alți derivați xantinici pentru acțiunea lor stimulantă și pentru creșterea capacității de muncă. Cafeina este utilizată în terapeutică în intoxicații sau supradozări cu deprimante ale sistemului nervos central. Are acțiune antimigrenoasă (asociații cu ergotamină sau analgezice). Poate fi ingerată și sub formă de ceai sau cafea. O linguriță de pulbere de cafea sau frunze de ceai conține cca 100 mg cafeină.
Amfetamina, fenmetrazina și metilfenidatul se utilizează ca stimulenți ai sistemului nervos central, în stări depresive sau ca anorexigene în tratamentul obezității (v. *Anorexigene*).
A. bulbare, arătate în fig. 2, acționează predominant asupra centrilor bulbari, determinînd creșterea amplitudinilor respiratorii și stimulare vasomotorie (hipertensiune). Dintre

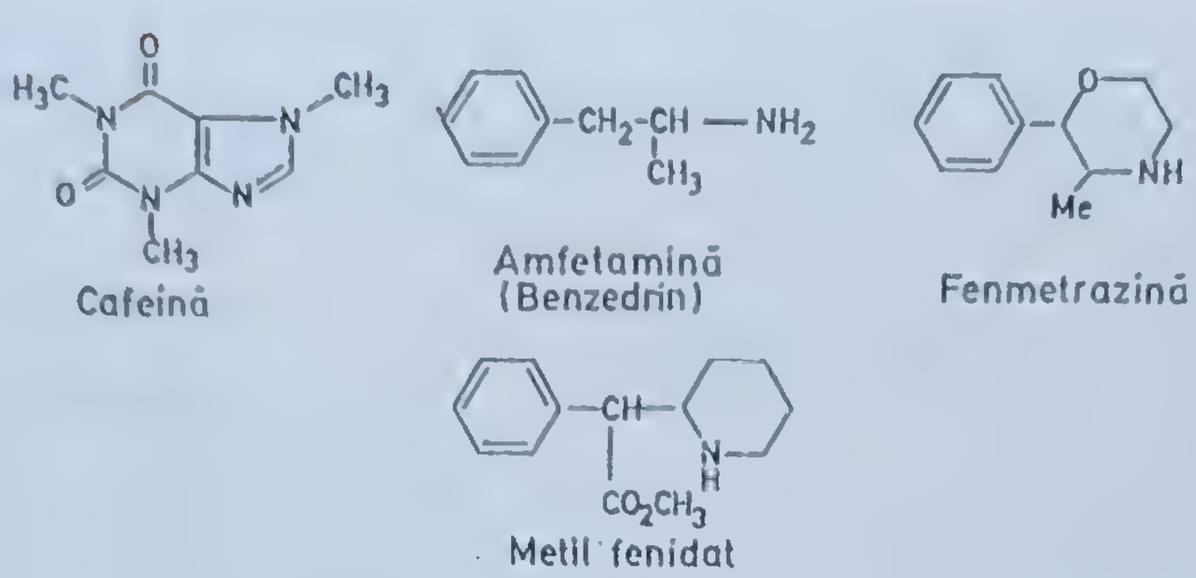


Fig. 1. Analeptice psihomotorii

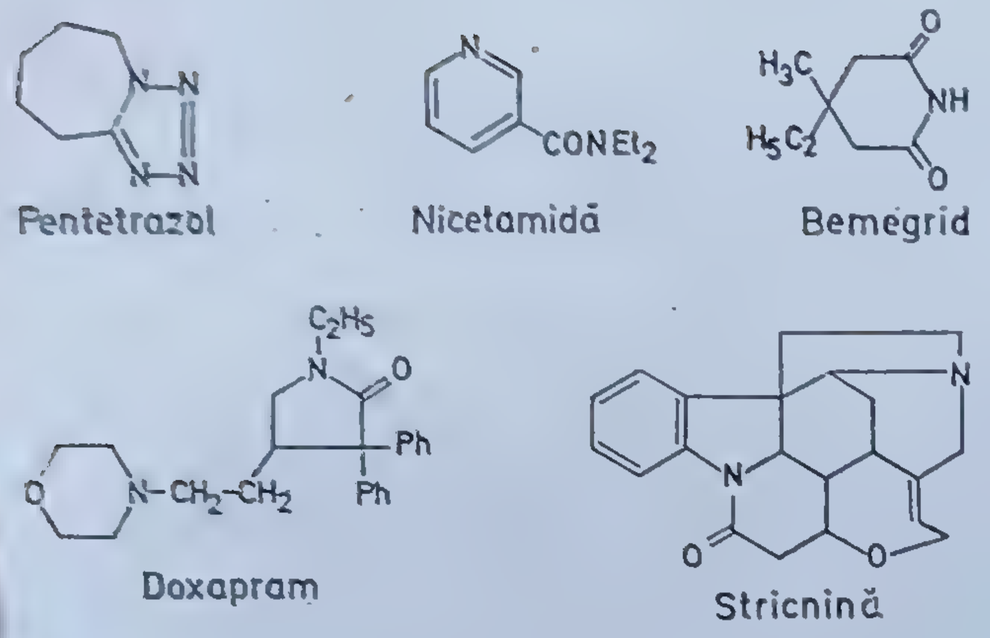


Fig. 2. Analeptice bulbare și medulare

analepticele medulare numai stricnina se mai folosește în terapeutică, în special în intoxicațiile cu barbiturice. Este principalul alcaloid conținut în semințele de *Strychnos nux vomica*.

O categorie aparte de a. o formează antidepresivele și neurotonicele, medicamente psihotrope, utilizate în terapeutica tulburărilor sistemului nervos central (v. *Psihotrope, Neurotonice*).

V. și *Analgezice, Antidepresive, Cafeină.*

ANALGEZICE, compuși chimici care determină diminuarea sau suprimarea durerii. În terapeutică se utilizează două grupe de substanțe analgezice: a. propriu-zise (opiacee și morfinomimetice) și a. antipiretice.

Analgezicele opiacee (alcaloizi din opiu: morfina, codeina și derivații lor) sînt dintre cele mai vechi substanțe întrebuințate în terapeutică pentru reducerea durerilor (antinevralgice). Încă din secolul al XV-lea, Paracelsus recomanda opiul iar în 1680 Sydenham îl considera unul din cele mai valoroase medicamente. În 1803 Sertürner izolează și descrie morfina, alcaloid din capsulele de mac, *Papaver somniferum*. Urmează izolarea celorlalți alcaloizi din capsulele de mac (20) dintre care au efect analgezic, morfina și codeina, și efect antitusiv noscapina. Cercetări ulterioare au evidențiat o serie de derivați de semisinteză cu proprietăți îmbunătățite: codetilină (dionină), diacetilmorfină (heroină), hidromorfonă (dilaudid), hidrocodonă (dicodid). Cercetări de sinteză chimică au condus la obținerea unor structuri cu activitate mult îmbunătățită care au fost denumite morfinomimetice. Din punct de vedere chimic, opiaceele (și morfinomimeticele) conțin un atom de azot terțiar care se pare că este răspunzător de acțiunea analgezică. S-a putut constata că pentru a obține o acțiune analgezică optimă este necesar ca de acest azot să fie legați radicali cu masă moleculară mică (metil) sau mare (amil, hexil, fenetil). Substituenții cu masă moleculară intermediară (alil, propil) au efect antagonist morfinei (v. *Alcaloizi*). A. opiacee și morfinomimeticele diminuează sau suprimă durerea, dar influențează și fenomenele psihice care o însoțesc (tensiunea psihică, indispoziția), ceea ce duce la apariția euforiei și la nevoia de a repeta administrarea — cu instalarea obișnuinței (toxicomanie). În același timp se ivește necesitatea de a crește doza administrată, datorită instalării unei stări de toleranță față de opiacee și de morfinomimetice. Din punct de vedere chimic, substanțele morfinomimetice sînt amine terțiare sau cuaternare cu cel puțin un inel aromatic (benzen sau tiofen). Cele mai cunoscute sînt arătate în fig. 1.

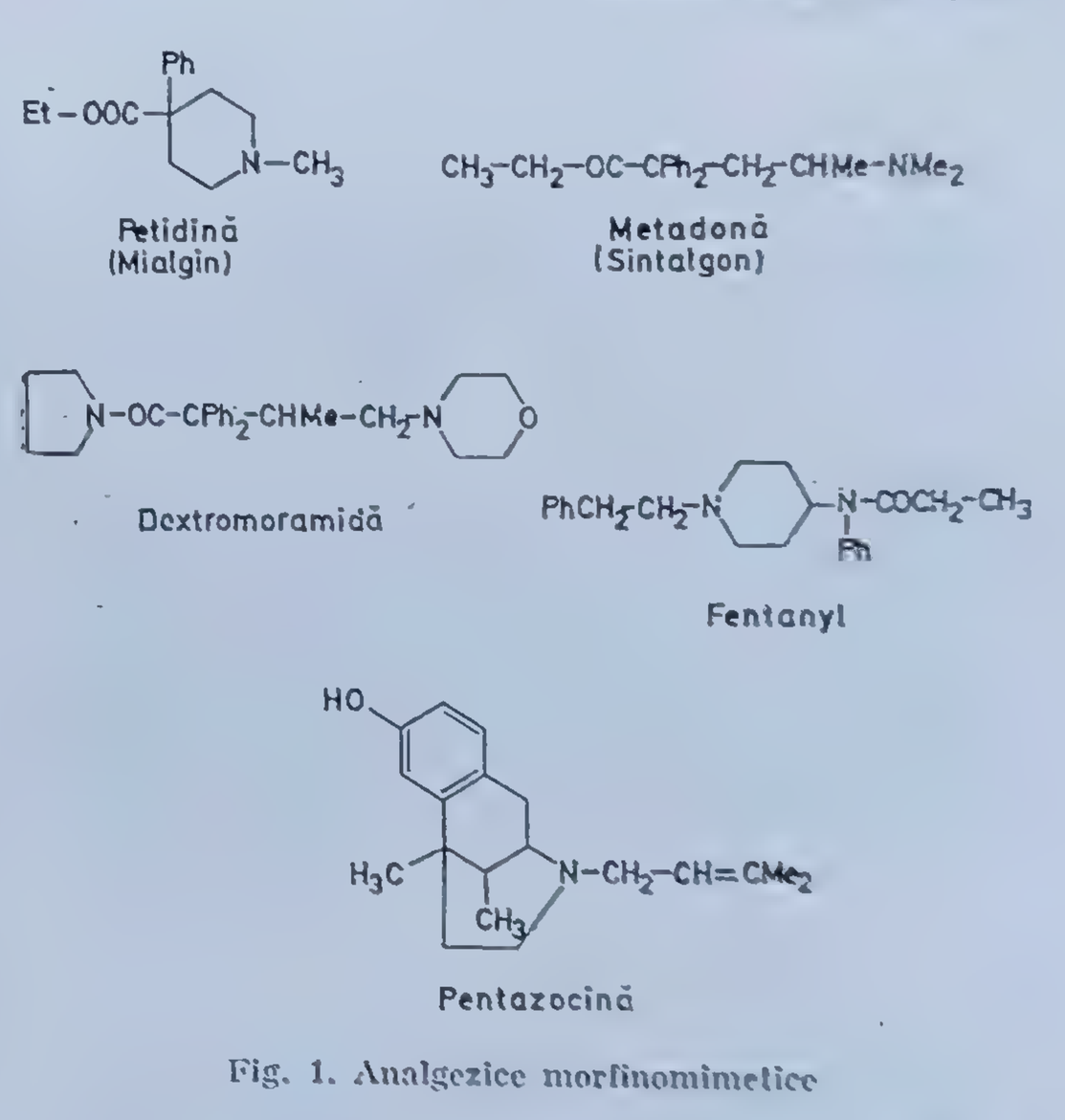
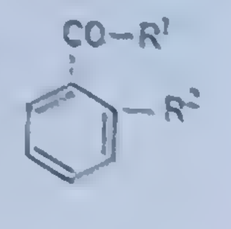


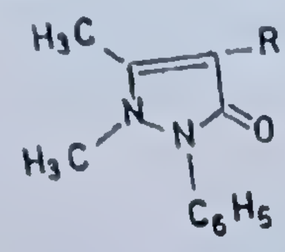
Fig. 1. Analgezice morfinomimetice



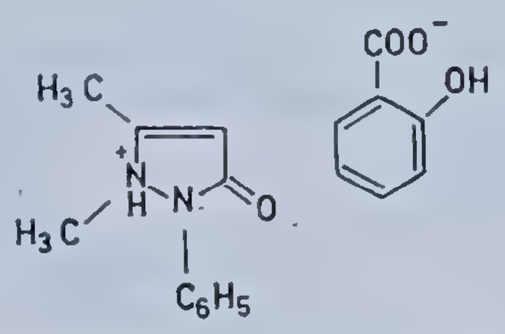
	R^1	R^2
Acid salicilic	OH	OH
Acid acetilsalicilic	OH	$OCOCH_3$
Salicilamidă	NH_2	OH
Salicilat de metil (Saliform)	OCH_3	OH

Fig. 2. Analgezice antipiretice derivate de la acidul salicilic

Analgezicele antipiretice au ca efect principal scăderea febrei, însoțită de sedarea durerii. Acțiunea analgezică a a. antipiretice se deosebește de cea a opiaceelor și morfinomimeticelor, datorită ridicării pragului sensibilității dureroase. Aceste substanțe nu produc obișnuință (eufomanie). O parte din a. antipiretice au și acțiune antiinflamatoare, antireumatismală (v. *Antiinflamatoare*). Cele mai cunoscute a. antipiretice sînt derivate de la acidul salicilic și sînt arătate în fig. 2. O altă categorie de a. antipiretice, de asemenea foarte utilizată în terapeutică, este reprezentată de derivații pirazolonci (fig. 3). În ultima vreme întrebuințarea aminofenazonei s-a redus, în unele țări a fost scoasă din terapeutică, datorită unor efecte secundare nedorite sangvine și digestive. Noraminofenazona cu proprietăți analgezice, antiinflamatoare, însoțite de efecte antipiretice și antispastice, este încă larg utilizată în terapeutică. O altă categorie de structuri analgezice antipiretice sînt cele derivate de la anilină (fig. 4), și anume fenacetina și paracetamolul (*N*-acetil-*p*-aminofenol), ultimul mai puțin toxic ca fenacetina, care determină ca efect secundar nedorit methemoglobinemie. Derivații de oxichinolină (Fig. 5) au puternice proprietăți antipiretice și antiinflamatorii (acalor, atofan). Morfina, hidromorfina, metadona (sintalgon) și o bună parte din analgezicele antipiretice se realizează în țară
V. și *Acetilsalicilic, acid, Alcaloizi, Codeină, Morfină, Salicilic, acid.*

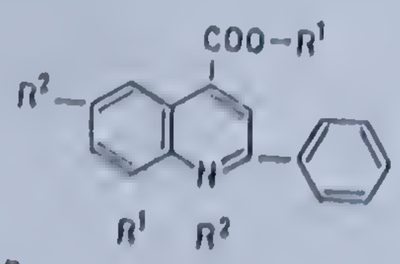


	R
Fenazonă	H
Aminofenazonă	NMe_2
Noraminofenazonă (Algocalmin)	$N(CH_3)(CH_2SO_3Na)$

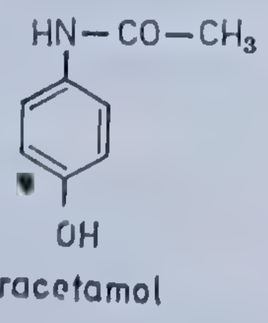


Salipirină (Saldoren)

Fig. 3. Analgezice antipiretice derivate de la pirazolonă



Fenacetină



Paracetamol

Fig. 4. Analgezice antipiretice derivate de la anilină

	R^1	R^2
Cincofen (Atofan)	H	H
Neocincofen	C_2H_5	CH_3

Fig. 5. Analgezice antipiretice derivate de la chinolină

ANALIZĂ CONFORMAȚIONALĂ v. STEREOCHIMIE.

ANALIZĂ CU RADIOIZOTOPI. Radioizotopii, datorită versatilității metodelor în care aceștia pot fi utilizați în calitate de trasori radioactivi, au primit o largă răspîndire în chimia analitică atît pentru determinări cantitative cît și calitative și mai ales pentru controlul și etalonarea metodelor de separare și purificare a unor componente din diferite amestecuri. În afară de utilizarea radioizotopilor ca trasori radioactivi într-o serie de studii și determinări ale structurii unor compuși chimici și ale mecanismelor de reacție, aceștia în prezent stau la baza unor metode analitice folosite curent în laboratoarele specializate în analize chimice, dintre care menționăm următoarele:

Determinarea produsului de solubilitate

Tehnica trasorilor radioactivi, în stadiul actual al dezvoltării ei, permite determinarea produsului de solubilitate la o serie de substanțe chimice, mai ales a acelora care sînt greu solubile sau practic insolubile față de sensibilitatea unor metode chimice sau fizico-chimice.

Metoda trasorilor radioactivi de determinare a solubilității combinațiilor chimice greu solubile prezintă o serie de avantaje în comparație cu metodele de determinare directă: evaporarea și cîntărirea unui volum determinat din soluția saturată, măsurători de conductibilitate etc.

Pentru ca produsul de solubilitate să poată fi determinat prin metoda radiochimică, este necesar să dispunem de substanța respectivă marcată cu un izotop radioactiv adecvat măsurătorilor de radioactivitate. Astfel, sulfații unor metale sau ai unor compuși organici sînt marcați cu ^{35}S, clorurile cu ^{36}Cl, cromații cu ^{51}Cr, molibdații cu ^{99}Mo, fosfații cu ^{32}P, iodurile cu ^{131}I etc.

Constantele produsului de solubilitate se determină din datele privind solubilitatea substanței respective. În acest scop, sistemul destinat determinării produsului de solubilitate constă din:

a) O soluție radioactivă de activitate cunoscută ce conține în structura sa anionul marcat ca un izotop radioactiv, căruia dorim să-i determinăm solubilitatea.

b) O soluție neradioactivă de concentrație cunoscută a unei substanțe chimice al cărei cation poate reacționa cu anionul substanței radioactive, formînd compusul chimic destinat determinării produsului de solubilitate.

Se pregătesc cel puțin cîte 3 probe de volume diferite din soluțiile a) și b) și se calibrează instalația de numărare a impulsurilor (determinarea radioactivității).

De exemplu, în cazul sulfatului de calciu marcat cu ^{35}S, valoarea concentrației $[SO_4]$ se determină prin măsurarea radioactivității precipitatului de sulfat de stronțiu format ca urmare a disocierii (solubilizării) sulfatului de calciu conform ecuației:

$$Ca^{35}SO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + {}^{35}SO_4^{2-}$$

și punerii în libertate a unei mici cantități de ioni $^{35}SO_4^{2-}$ care pe urmă reacționează cu stronțiul, formînd $Sr^{35}SO_4$.

Determinarea constantelor de instabilitate ale complecșilor

Metoda determinării constantelor de instabilitate cu ajutorul schimbului ionic este strîns legată de caracteristica cantitativă a echilibrului de schimb ionic în sistemul respectiv. Dependența gradului de schimb ionic, funcție de concentrația ionilor în soluție și ionit este exprimată de ecuațiile de absorbție.

Freundlich şi Langmuir sau de ecuaţii ce au la bază legea acţiunii maselor sau legi cinetice.
Se consideră un sistem în care un cation M^{2+} al unui metal oarecare divalent formează complecşi cu un ligand A^- (partea anionică a unui oarecare agent complexant). Atunci reacţia de schimb ionic pe un cationit, în forma natriu RNa, se poate exprima prin ecuaţiile:

$$2RNa + M^{2+} \rightleftharpoons MR_2 + 2Na^+ \quad (1)$$

$$RNa + MA^+ \rightleftharpoons MAR + Na^+ \quad (2)$$

Fiecare din această reacţie se caracterizează printr-o constantă de echilibru.

$$k_0 = \frac{[MR_2]^{1/2}[Na^+]}{[M^{2+}]^{1/2}} \quad ; \quad k_1 = \frac{[MAR][Na^+]}{[MA^+]} \quad (3)$$

unde $[MR_2]$ şi $[MAR]$ reprezintă concentraţiile ionilor respectivi în cationit, exprimate în mol/g.
În procesul de complexare a unui metal cu un ligand, formarea şi disocierea ionilor complecşi are loc în trepte, de exemplu, după schema:

$$M^{n+} + nA^- \rightleftharpoons MA_n$$

$$MA_n \rightleftharpoons MA_{n-1} + A^- \quad (4)$$

$$MA_{n-1} \rightleftharpoons MA_{n-2} + A^- \ . \ . \ . \ . \text{ etc.}$$

Prin urmare, funcţie de concentraţia ligandului, în soluţie vor exista în diferite cantităţi produse ale disociaţiei complecşilor, conform ecuaţiilor (4).
Constantele de echilibru ale complecşilor ce se formează în diferite trepte ale procesului de complexare, precum şi ca urmare a disociaţiei acestora (4), se pot exprima prin formulele:

$$k_n = \frac{[MA_{n-1}][A^-]}{[MA_n]} \quad ; \quad k_{n-1} = \frac{[MA_{n-2}][A^-]}{[MA_{n-1}]} \quad (5)$$

Constantele k_n, k_{n-1}, k_{n-2} etc. se numesc de obicei constante parţiale de instabilitate ale complecşilor respectivi. Produsul algebric al constantelor parţiale reprezintă constanta total de instabilitate:

$$K_n = k_1 \cdot k_2 \ \ldots \ k_{n-1} \ \ldots k_n \quad (9)$$

Valoarea $\frac{1}{K_n}$ se numeşte constanta de stabilitate β şi, în mod analog, pentru o treaptă oarecare a procesului de complexare, constanta parţială de stabilitate $\chi_n = \frac{1}{k_n}$. Constanta totală de stabilitate β_n va fi

$$\beta_n = \chi_1 \cdot \chi_2 \ \ldots \chi_{n-1} \ldots \chi_n \quad (7)$$

Determinarea constantelor de instabilitate (sau stabilitate) ale compuşilor complecşi, pe baza datelor experimentale de schimb ionic, se poate face prin mai multe metode.
Metoda Schubert
Conform acestei metode, la concentraţii constante ale macrocomponentului şi o forţă ionică de asemenea constantă, în absenţă de agent complexat, coeficientul de distribuţie φ_0 se determină cu ajutorul relaţiei

$$\varphi_0 = \frac{[MR_2]}{[M^{2+}]} \quad (8)$$

unde φ_0 este o mărime constantă. În prezenţa unui ligand (agent complexant), coeficientul de distribuţie φ se determină conform formulei

$$\varphi = \frac{[MR_2]}{C_M} \quad (9)$$

unde C_M este concentraţia totală a metalului respectiv în soluţie, atît sub formă de complecşi cît şi sub formă de ioni:

$$C_M = [M^{2+}] + [MA^+] + [MA_2] + \ . \ . \ . \ . \ . \ .$$

iar $[MR_2]$ reprezintă concentraţia metalului absorbit pe cationit.
Constanta de stabilitate se poate calcula din relaţiile:

$$\beta = \frac{[M][A]^n}{[MA_n]} = \frac{\varphi}{[A]^n} \quad (10)$$

iar constanta de instabilitate

$$K = \frac{1}{\beta} = \frac{[A]^n}{\frac{\varphi_0}{\varphi} - 1} \quad (11)$$

Avînd valorile coeficientului de distribuţie φ, la diferite concentraţii ale ligandului, se construiesc grafice cu coordonatele $\lg\left(\frac{\varphi_0}{\varphi} - 1\right)$, $\lg [A]$. Logaritmînd relaţia (11) se obţine:

$$\lg K = n \lg [A] - \lg\left(\frac{\varphi_0}{\varphi} - 1\right) \quad (12)$$

de unde se poate deduce uşor că tangenta dreptelor în graficele sus-amintite ne indică numărul moleculelor n ale ligandului, în complexul respectiv. Pentru determinarea lui φ, de obicei se folosesc indicatorii radioactivi, care se calculează cu ajutorul relaţiei:

$$\varphi = \frac{I_0 - I}{I_0} \frac{v}{m} \quad (13)$$

unde I_0 este activitatea iniţială a soluţiei în impuls/min, I activitatea soluţiei la echilibru (după complexare), în impuls/min, v-volumul soluţiei, în ml, m-masa ionitului, în g.
Există mai multe metode de determinare a constantelor de instabilitate ale complecşilor sau de formare a lor, dintre care menţionăm metoda Paramanova şi metoda Froneus. Cu ajutorul acestor metode, în care coeficienţii de distribuţie au fost determinaţi experimental, prin intermediul trasorilor radioactivi s-au calculat constantele de instabilitate la o serie largă de complecşi ai toriului, protactiniului, uraniului, neptuniului, plutoniului şi a radioelementelor transplutoniene, pentru multe elemente din grupa lantanidelor, precum şi la alte elemente care formează complecşi.
Diluţia izotopică
Metoda diluţiei izotopice a devenit un instrument preţios la îndemîna chimiştilor analişti, datorită avantajelor pe care le prezintă, în comparaţie cu alte metode.
Principiul acestei metode constă în următoarele:
Se ia o cantitate determinată de radionuclid oarecare, ce are o activitate A_0 şi o greutate cunoscută W_0 (grame).

Se consideră că avem un amestec ce conține o substanță inactivă, de greutate W_x necunoscută, în care dorim să determinăm cantitatea unui izotop stabil, ce îl conține. În acest scop, radionuclidul utilizat este indicat a fi un izotop al aceluiași element, ca și izotopul stabil al substanței supuse analizei. Cantitatea de radionuclid se introduce în proba de analizat și se omogenizează, după care ultima devine radioactivă, deoarece atomii radionuclidului sau cei ai izotopului stabil din substanța inactivă se comportă identic în toate reacțiile și operațiile chimice, având loc un schimb izotopic. După omogenizare, dacă în amestecul respectiv există mai multe substanțe, se procedează la separarea substanței destinate analizei, printr-o metodă adecvată (extracție cu solvenți, cromatografică, schimb ionic etc.). Greutatea substanței separate o notăm cu W_2 (grame) și activitatea ei cu Λ_2. În acest caz $W_2 = (W + W_0)$ recuperat.
Deoarece pierderile de substanță în procesul de separare sînt proporționale cu pierderile de activitate, se poate scrie:

$$W_2 = (W_x + W_0)\frac{\Lambda_2}{\Lambda_0} \qquad (14)$$

$$W_x = W_2\frac{\Lambda_0}{\Lambda_2} - W$$

Pentru evitarea erorilor mari în determinarea lui W_x se recomandă ca W_0 să aibă valori mult mai mici decît W_2 astfel ca diferența dintre acești parametri să fie cît mai mare. Deoarece raportul Λ_2/W_2 reprezintă activitatea specifică S_2 a probei după omogenizare, relația (14) se poate scrie și astfel:

$$W_x = W_0\left(\frac{\Lambda_0 W_2}{\Lambda_2 W_0} - 1\right) = W_0\left(\frac{S_0}{S_2} - 1\right) \qquad (15)$$

În diluția izotopică directă, condiția de bază este ca radionuclidul să fie un izotop al elementului stabil din substanța destinată analizei și a cărui cantitate (W_0) în greutate este neglijabilă față de cea a substanței în cauză (W_x). În practica curentă, greutatea radionuclidului nu se cunoaște, ci numai activitatea lui, fapt pentru care relația (14) devine:

$$W_x = W_2\frac{\Lambda_0}{\Lambda_2} \qquad (16)$$

Precizia de determinare în acest caz este în strînsă dependență cu precizia măsurătorii activităților Λ_0 și Λ_2 deoarece W_2 se măsoară gravimetric cu precizie de cel puțin 99,9% (eroare $\pm$ 0,1%).

Titrări radiometrice

Titrarea radiometrică, spre deosebire de titrarea obișnuită folosită în volumetrie, se deosebește prin faptul că, în prima, una din cele două soluții: titrante sau titrate este radioactivă, ceea ce permite decelarea punctului echivalent prin măsurarea activității a unela dintre soluții. În prezent se cunosc două tipuri de titrări radiometrice:

a) titrarea radiometrică, care are la bază o reacție de precipitare a unui compus insolubil sau foarte greu solubil în sistemul respectiv. În acest caz, soluția titrantă este, de obicei, cea radioactivă, fiind marcată cu un „trasor izotopic", dar nu se exclude posibilitatea de a marca radioactiv soluția de titrat în locul celei titrante. Acestui tip de titrare radiometrică îi sînt caracteristice reacțiile de precipitare a unor acizi sau săruri ale acestora sub formă de fosfați sau cromați, în care ^{32}P sau ^{51}Cr sînt folosiți în calitate de trasori radioactivi, pentru decelarea punctului echivalent. Funcție de soluția marcată radioactiv, curba de titrare radiometrică, cu formare de precipitat „insolubil", poate fi de tipul $a-a'$ sau $b-b'$ (fig. 1). Cînd, de exemplu, în titrările cu formare de fosfați insolubili, soluția de fosfat de sodiu cu care se titrează este radioactivă și cea titrată (soluții ce conțin Mg, Zr, U, Th, Be etc.) nemarcată radioactiv, activitatea soluției supernatantului din vasul de titrare rămîne

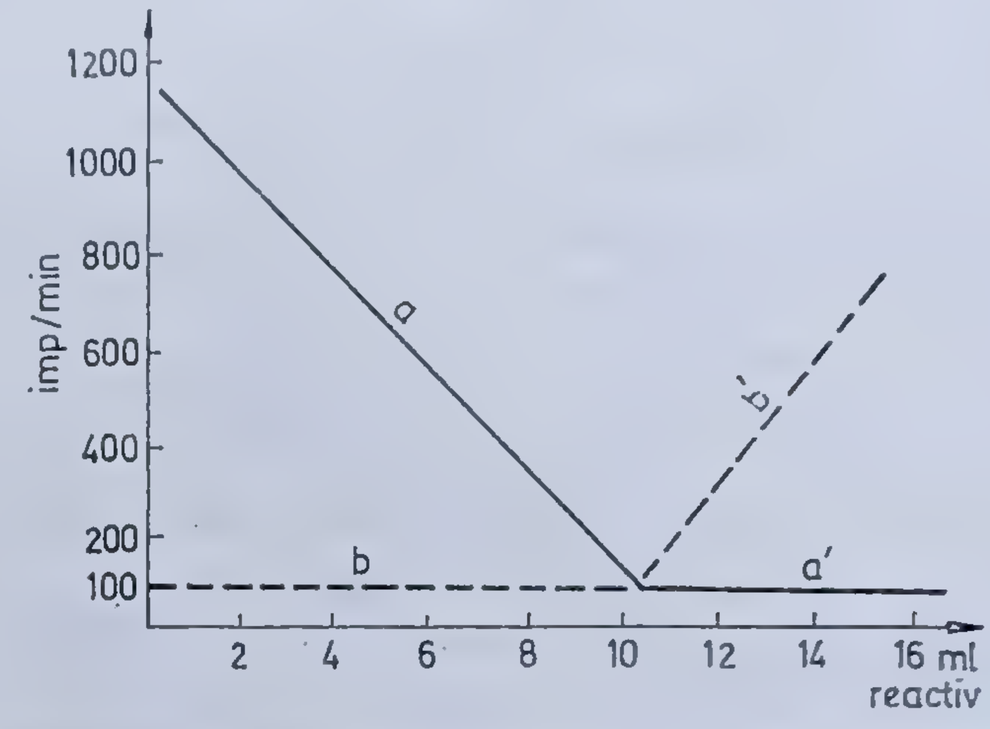


Fig. 1. Curba de titrare radiometrică cu formare de precipitat

constantă atît timp cît anionul $^{32}PO_4^{2-}$ mai are în soluție cationi cu care să formeze precipitate insolubile (greu solubile). În momentul cînd se atinge punctul echivalent (viraj), anionii de fosfat radioactiv nu vor mai avea cu cine să reacționeze și vor rămîne ca atare în exces în soluția supernatantă și orice cantitate introdusă din nou de fosfat radioactiv produce o creștere a activității supernatantului (curba $a-a'$, fig. 1). Punctul de intersecție al celor două componente ale curbei a și a' arată punctul de echivalență al titrării radiometrice. În cazul titrării soluțiilor de fosfat radioactiv cu soluții ale cationilor sus-menționați, curba de titrare radiometrică va avea forma curbei $b-b'$ (fig. 1), unde, la început, pe măsură ce se introduce în vasul de titrare soluția titrantă, activitatea supernatantului scade treptat pînă ce atinge punctul de echivalență, după care rămîne constantă, deoarece întreaga cantitate de ^{32}P este antrenată în precipitat, iar supernatantul, practic, nu mai conține anioni de fosfat radioactiv.

b) titrare radiometrică cu formare de complecși separabili prin extracție cu solvenți. În acest tip de titrare, ca agenți de titrare se pot folosi o serie de complexanți ca ditizonă, cianuri, acizi policarboxilici etc., care pot forma complecși cu o serie de cationi din soluții radioactive și care se extrag cu solvenți organici, decelînd astfel punctul de echivalență (curba $b-b'$).

În comparație cu tipul a, titrarea radiometrică de tipul b are o sferă mai mare de întrebuințare, dar prezintă unele inconveniente în ceea ce privește separarea complexului din sistem, pe cînd primul tip, din acest punct de vedere, este mai accesibil analizelor de rutină, deși numărul compușilor ce formează precipitatul insolubil este mai mic decît cel al complecșilor.

Pentru a înlătura această dificultate, s-au introdus în sistemul de titrare radiometrică cu formare de complecși „indicatori neizotopici" radioactivi. Acest gen de indicatori radioactivi lărgește foarte mult sfera titrărilor radiometrice cu formare de complecși, îndeosebi în titrările cu complexoni. Se știe că aproape toate elementele din Tabelul Periodic, cu excepția unor nemetale, formează compuși chelatici cu complexonii. Principiul metodei de titrare radiometrică folosind indicatori radioactivi neizotopici se descrie mai jos. Se consideră titrarea cationului M^{y+} cu reactantul A^{y-}, conform reacției:

$$M^{y+} + A^{y-} \rightleftarrows [MA] \qquad (17)$$

Punctul final (echivalent) al titrării se decelează cu ajutorul indicatorului ce conține cationul radioactiv M_i^{*q+} ce se află în sistem sub formă de precipitat insolubil, M_i^*B în soluția M^{z+}, dar solubil în soluții de complexoni (A^{q-}) și care reacționează cu reactantul A^{q-} astfel:

$$M_i^*B + A^{q-} \rightleftarrows [M_i^*A] + B^{q-} \qquad (18)$$

Stabilitatea compusului MA se caracterizează prin valoarea constantei pK_{MA}, iar echilibrul reacției (18) este determinat de constanta de instabilitate $K_{M_i^*A}$ a complexului $[M_i^*A]$ și de produsul de solubilitate $PS_{M_i^*B}$ a precipitatului M_i^*B. De aici rezultă faptul că titrarea radiometrică cu indicatori neizotopici este posibilă numai cînd este satisfăcută condiția următoare:

$$pK_{MA} > pK_{M_i^*A} \qquad (19)$$

La începutul titrării are loc reacția (17), cînd activitatea soluției adecvate, separată de precipitatul ce conține indicatorul neizotopic radioactiv, este constantă (porțiunea $a-b$, fig. 2) și este determinată de cantitatea de element radioactiv din aceasta. Odată cu atingerea punctului de echivalență cînd întreaga cantitate de ioni M_i^{*q+} a reacționat cu A^{z-}, activitatea soluției supernatant începe să crească pe măsură ce se introduc noi porții de complexon, producînd o dizolvare a precipitatului, M_i^*B, cauzată de complexarea ionului M_i^{*z+} din indicatorul neizotopic, adică are loc reacția (18) (de la stînga spre dreapta) și curba de titrare are forma $b-c$ din fig. 2.

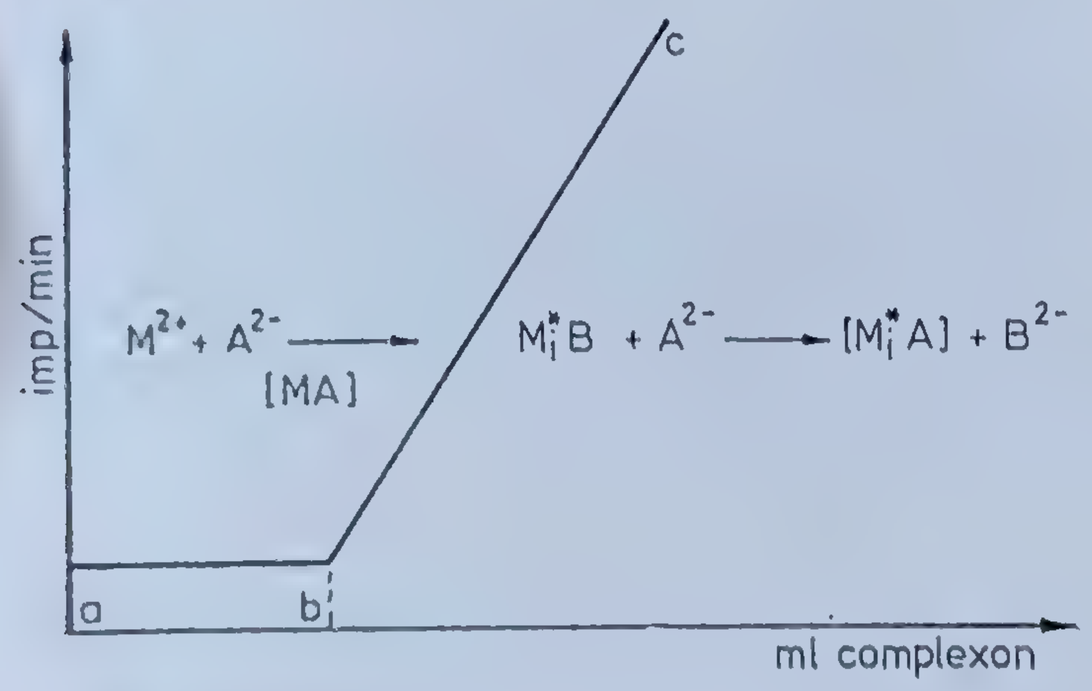


Fig. 2. Curba de titrare radiometrică cu complexoni

În baza acestui principiu descris mai sus, se pot efectua titrări radiometrice cu orice agent complexant care reacționează cantitativ cu ionii unui anumit element. În calitate de indicator neizotopic radioactiv, în titrările radiometrice cu complexoni s-a ales, ca fiind cel mai indicat, iodatul de argint marcat cu ^{110}Ag și care reacționează cu complexonii conform reacției:

$$^{110}AgIO_3 + [H_2Y]^{3-} \rightleftarrows H^{110}AgY + IO_3^- + H^+ \qquad (20$$

Echilibrul reacției (20) este funcție de *p*H-ul soluției din sistemul de titrat, iar intervalul de *p*H pentru care relația (19) este satisfăcută este cuprins între 9,5 și 11,5. Constanta pK pentru complexonatul de argint este 7,3, asigurînd astfel titrarea radiometrică cu acest indicator neizotopic radioactiv a unei serii largi de cationi, ale căror valori pK ale complexonaților acestora sînt mai mari decît 7,3.

ANALIZĂ DIMENSIONALĂ, ansamblu de metode în tratarea problemelor inginerești care urmăresc convertirea unităților de măsură între sisteme de unități, verificarea și stabilirea formei generale a ecuațiilor matematice ale proceselor. Pentru exprimarea valorii unei mărimi fizice dintr-un sistem de unități în care are măsura v_1 și unitățile de măsură a_1^α, b_1^β, c_1^γ, într-un sistem de unități în care noua măsură este v_2 iar unitățile de măsură $a_2^{\alpha'}$, $b_2^{\beta'}$, $c_2^{\gamma'}$ se folosește relația:

$$v_2 = v_1 \cdot \frac{a_1^\alpha \cdot b_1^\beta \cdot c_1^\gamma}{a_2^{\alpha'} \cdot b_2^{\beta'} \cdot c_2^{\gamma'}} \qquad (1)$$

unde valorile rapoartelor se deduc imediat căci conțin numai unitățile fundamentale ale celor două sisteme de unități de măsură. Verificarea ecuațiilor matematice ale proceselor se face în baza principiului omogenității lor dimensionale care afirmă că:
— ecuațiile fizice sînt valabile în orice sistem coerent de unități de măsură;
— termenii despărțiți prin operatorii $+, -, =, \neq, >, <, \sim$ din cadrul unei relații matematice ce caracterizează un proces fizic sînt identici din punct de vedere al formulei dimensionale și al unităților de măsură. Stabilirea formei generale a ecuațiilor matematice ale proceselor este posibilă în baza teoremei π a lui Buckingham (1914): un fenomen fizic poate fi descris printr-o funcție:

$$f(\pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_{m-n}) = constant \qquad (2)$$

unde m este numărul de mărimi și constante dimensionale care influențează procesul iar n este numărul de mărimi fundamentale ce apar în unitățile de măsură ale celor m mărimi. Metoda constă în:
1 — stabilirea celor m mărimi fizice și deducerea lui n;
2 — scrierea formulelor dimensionale pentru fiecare dintre cele m mărimi;
3 — se aleg, din cele m mărimi, n, astfel ca acestea, luate împreună, să cuprindă cel puțin o dată toate mărimile fundamentale ale procesului;
4 — se formează grupuri π, adăugînd la cele n mărimi alese cîte una dintre cele $m - n$ rămase și urmărind adimensionalizarea grupurilor, atribuind fiecărei mărimi și constante din grup cîte un exponent care se determină. Dat fiind caracterul arbitrar al etapei 3, grupurile obținute pot să nu fie cele consacrate, ci o combinație a lor, ceea ce nu le alterează statutul și nici nu modifică concluziile a. d. Pentru grupurile adimensionale întîlnite în ingineria chimică v. și *Criterii de similitudine*. Pentru utilizarea rezultatelor a. d. v. și *Modele matematice*, *Transpunere la scară*, *Similitudine*, *Analogie*.

Bibl.: Bratu, Em. A., *Operații și utilaje în industria chimică*, vol. 2, București, Ed. Tehnică, 1969 și 1970; Staicu, C.I., *Analiză dimensională generală*, Ed. Tehnică, București, 1976.

ANALIZĂ ELECTROCHIMICĂ, totalitatea metodelor instrumentale de analiză bazate pe reacții cu transfer de electroni (reacții redox), produse cu ajutorul curentului electric. Pentru metodele electrochimice de analiză este caracteristic faptul că semnalul de comandă, semnalul de ieșire, sau ambele semnale sînt de natură electrică. De cele mai multe ori, aceste semnale sînt *curenți electrici* sau *tensiuni electrice*. În ultimă analiză, metodele electrochimice folosesc procesul de electroliză și apelează din punct de vedere al realizării lor practice la *celulele electrochimice* cu doi sau trei electrozi.
Semnalului de comandă (de exemplu o tensiune aplicată celulei electrochimice) și semnalului de ieșire (de exemplu curentul produs prin aplicarea tensiunii) le sînt asociate reacții de oxidare sau de reducere care au loc pe electrozii

celulei electrochimice, *numite reacții electrochimice*. Reacțiilor electrochimice, care produc schimbări de concentrație pe suprafața electrozilor, le sînt asociate *fenomene de transport de masă* între suprafața electrozilor și restul volumului de soluție în care aceștia sînt imersați. Toate aceste procese, reacții electrochimice și fenomene de transport se influențează reciproc și sînt totodată dependente de semnalele electrice, tensiune și curent. Din această cauză, totalitatea fenomenelor care se produc într-o celulă electrochimică:
— reacții electrochimice;
— fenomene de transfer de masă;
sînt numite *procese de electrod*. Pe baza influențelor reciproce dintre procesele de electrod și semnalele electrice s-au elaborat numeroase metode electrochimice de analiză a speciilor chimice electroactive, adică cele care se pot oxida sau reduce la potențialul impus unui electrod prin tensiunea electrică aplicată celulei electrochimice.
Un rol hotărîtor în desfășurarea proceselor de electrod îl au viteza cu care acestea se produc, atît viteza reacțiilor electrochimice cît și viteza fenomenelor de transport. Viteza reacției electrochimice este pe de o parte dependentă de potențialul impus electrodului de lucru, iar pe de altă parte determină curentul electric care ia naștere, deoarece la interfața electrod — soluție electronii pot trece numai fiind cedați (catod) sau preluați (anod) de la specia electroactivă din soluție. Cei doi parametri proprii metodelor electrochimice de analiză, potențialul de electrod și curentul care străbate interfața electrod — soluție, sînt deci corelați prin intermediul vitezei reacției electrochimice. Specia electroactivă, pentru a se reduce sau oxida, trebuie să ajungă pe suprafața electrodului venind din soluție și, drept urmare, viteza fenomenelor de transport va controla și ca curentul de electroliză. Pentru a corela potențialul și curentul în condiții experimentale simplificate și controlabile, metodele electrochimice de analiză fac apel la *regimul staționar de difuzie* care se realizează prin:
— agitarea mecanică a soluției, care introduce un transport rapid prin *convecție* în celula electrochimică, transport controlat prin viteza de agitare;
— introducerea în soluție a unui *electrolit suport*, inactiv chimic și electrochimic și în concentrație predominantă în raport cu concentrația speciei electroactive, care preia transportul prin *migrare* fără a influența curentul de electroliză.
În aceste condiții impuse, curentul de electroliză va fi controlat numai de transportul prin *difuzie*, a cărui viteză este funcție de gradientul de concentrație care ia naștere în *stratul de difuzie* din imediata vecinătate a electrodului. Transportul prin difuzie fiind lent, curenții de electroliză sînt în general mici.
Prin mărirea în sens pozitiv (pentru o reacție de oxidare) sau în sens negativ (pentru o reacție de reducere) a potențialului impus, viteza reacției electrochimice poate depăși viteza transportului prin difuzie către electrod și astfel curentul atinge o valoare maximă, I_d, așa cum se arată pe curba $i = \varphi(\varepsilon)$ din fig. 1.
Ecuația curbei $i = \varphi(\varepsilon)$ se stabilește pentru sistemele care decurg în condiții apropiate de reversibilitate, pornind de la ecuația lui Nernst și ecuațiile de difuzie ale cuplului redox implicat în procesele de electrod:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_{Red}}{K_{Ox}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i - I_d}{i_d - i} \qquad (a)$$

în care K_{Red} și K_{Ox} sînt constantele de difuzie, iar I_d și i_d intensitatea *curentului limită de difuzie* pentru procesul de reducere, respectiv de oxidare. Deoarece curenții limită de difuzie sînt dependenți de concentrația analitică (C_{Ox} și C_{Red}) a speciilor electroactive:

$$I_d = K_{Ox} \cdot C_{Ox} \qquad \text{și} \qquad i_d = K_{Red} \cdot C_{Red}$$

cînd una din cele două specii ale cuplului redox nu este prezentă în soluție (de exemplu este în fază solidă constituind electrodul), relația (a) devine:

$$\varepsilon_{anodic} = \varepsilon_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_{Red}}{K_{Ox}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i}{i_d - i} \qquad (b)$$

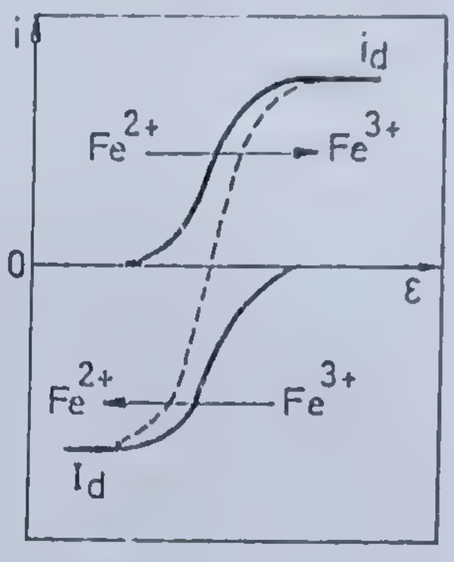


Fig. 1

sau

$$\varepsilon_{catodic} = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_{Red}}{K_{Ox}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i - I_d}{-i}. \qquad (c)$$

Relațiile (b) și (c) corelează curentul cu potențialul prin intermediul curenților limită de difuzie I_d sau i_d, care la rîndul lor sînt funcții de concentrația analitică a speciei care se reduce, respectiv se oxidează pe electrod. Din relațiile (b) și (c) se observă că pentru $i = I_d/2$ și respectiv $i = i_d/2$, ultimul termen al acestor ecuații se anulează, iar potențialul corespunzător acestor valori ale curentului este constant.

$$\varepsilon_{anodic} = \varepsilon_{catodic} = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_{Red}}{K_{Ox}} = \varepsilon_{1/2} \qquad (c)$$

$\varepsilon_{1/2}$, denumit *potențial de semiundă*, constituie mărimea care poate caracteriza calitativ specia analizată. Relațiile (b) și (c) se pot scrie:

$$\varepsilon_{anodic} = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i}{i_d - i}; \qquad (d)$$

$$\varepsilon_{catodic} = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{I_d - i}{i}. \qquad (e)$$

Pe baza relațiilor (d) și (e) se pot deduce principiile celor două clase principale de metode electrochimice de analiză:
Metode amperometrice de analiză, în care se impune electrodului de lucru un potențial constant în domeniul în care curentul atinge valoarea maximă i_d (sau I_d) și se măsoară valoarea curentului i_d (sau I_d) care este funcție de concentrația analitică în soluție a speciei electroactive:

$$(I_d)_{\varepsilon = const} = \varphi(C_{Red}).$$

$$(I_d)_{\varepsilon = const} = \varphi'(C_{Ox}).$$

Metode potenţiometrice de analiză, în care se impune un curent constant şi se măsoară valoarea potenţialului de electrod care este funcţie de concentraţia analitică în soluţie a speciei electroactive:

$$(\varepsilon_{anodic})_{i=const} = \varphi(C_{Red});$$

$$(\varepsilon_{catodic})_{i=const} = \varphi'(C_{Ox}).$$

Metodele potenţiometrice de analiză se pot realiza la:

$i = 0$ *(statopotenţiometrie)*

$i \neq 0$ *(potenţiometrie dinamică)*

Metodele amperometrice şi potenţiometrice se pot divide în metode directe şi metode indirecte.

Metodele amperometrice directe folosesc o curbă de etalonare $I_d = \varphi(c)$ sau $I_d = \varphi'(c)$. Dintre acestea, metoda polarografică este cel mai mult folosită (v. *Polarografie*). În *metoda polarografică* se apelează la regimul cvasistaţionar de difuzie, realizat cu ajutorul electrodului picurător de mercur, prin desprinderea la intervale scurte şi constante de timp a picăturilor.

Metodele amperometrice indirecte sînt titrările *amperometrice* sau *titrările polarografice* în care se urmăreşte variaţia curentului I_d sau I_d pe parcursul titrării, iar din curba de titrare amperometrică astfel obţinută se determină punctul de echivalenţă, implicit volumul de echivalenţă (v. *Analiză volumetrică*).

Metodele potenţiometrice directe se realizează aproape exclusiv în condiţiile statopotenţiometriei, adică la curent nul, cînd potenţialul măsurat este un potenţial de echilibru. În potenţiometria directă se folosesc celule electrochimice formate dintr-un electrod reversibil în raport cu specia determinată (electrod indicator) şi un electrod de referinţă cu potenţial constant. Determinările potenţiometrice directe sînt metode standardizate care fac apel la *metoda operaţională*, în care se foloseşte celula electrochimică formată ca mai sus, în care se introduc pe rînd: soluţia etalon a speciei de analizat şi proba de analizat, măsurîndu-se tensiunea electromotoare în cele două situaţii, ε_S şi ε_X. Concentraţia speciei determinate, exprimată prin $_p[A]_X = -\lg[A]_X$, se calculează apoi prin:

$$_p[A]_X = {}_p[A]_S + \frac{\varepsilon_X - \varepsilon_S}{(RT\ln 10)/zF}$$

Metoda potenţiometrică directă se foloseşte cel mai mult în măsurarea *p*H-ului, celula electrochimică fiind formată în acest scop dintr-un electrod indicator al ionilor de hidrogen (electrod de sticlă, electrod de chinhidronă etc.) şi un electrod de referinţă, de obicei electrodul saturat de calomel (v. *p*H-ul).

Metodele potenţiometrice indirecte sînt titrările potenţiometrice în care se urmăreşte variaţia potenţialului de echilibru, sau a potenţialului la curent $i \neq 0$, pe parcursul titrării, iar din curba de titrare astfel obţinută se determină final punctul de echivalenţă, implicit volumul de echivalenţă (v. *Analiză volumetrică*).

Titrările amperometrice şi potenţiometrice se pot realiza atît prin tehnica volumetrică cît şi prin tehnica coulometrică. În cel de al doilea caz, reactivul de titrare este generat direct în soluţie prin electroliză, cantitatea sa calculîndu-se din cantitatea de electricitate consumată pentru generare. Titrările realizate prin această tehnică sînt numite *titrări coulometrice*. Metodele amperometrice şi potenţiometrice descrise mai sus se realizează în regim staţionar sau cvasistaţionar de difuzie care permite obţinerea de curbe intensitate — potenţial independente de timp. Acestea sînt cele mai utilizate metode electrochimice de analiză aplicate atît în laborator cît şi în controlul automat al proceselor industriale.

În ultimele două decenii s-au dezvoltat o serie de metode electrochimice noi care nu mai folosesc regimuri staţionare şi apelează la regimuri nestaţionare sau perturbate.

Într-un regim nestaţionar, fenomenele electrochimice sînt traduse la concentraţia constantă a speciei electroactive prin relaţii între trei variabile: intensitate, potenţial şi timp. Sînt posibile două moduri de operare din care rezultă două categorii de metode electrochimice.

Metode cronoamperometrice, în care se impune un potenţial constant şi se obţine curba curent—timp.

Metode cronopotenţiometrice, în care se impune un curent constant şi se obţine curba potenţial—timp. Curbele curent—timp şi potenţial—timp prezintă caracteristici dependente de concentraţia speciei electroactive din soluţia analizată.

Un domeniu de asemenea mult dezvoltat în ultimii ani este acela în care mărimea impusă (curent sau potenţial de electrod) variază periodic în timp cu o frecvenţă dată. Răspunsul, el însuşi periodic, este caracteristic fenomenelor electrochimice care se produc pe electrod şi se măsoară cu ajutorul unui oscilograf catodic. *Metodele electrochimice oscilografice* pot fi efectuate fie la potenţial impus, fie la curent impus, măsurarea fiind adesea fie cronoamperometrică, fie cronopotenţiometrică, dar se pot înregistra pe ecranul osciloscopului şi alte curbe caracteristice.

Un alt grup de metode electrochimice folosesc suprapunerea, peste tensiunea continuă în condiţiile regimului staţionar, a unei tensiuni alternative de mică amplitudine şi de diverse forme: sinusoidală, patrată, în dinţi de fierăstrău etc. Se măsoară componenta alternativă a curentului de electroliză, care variază în funcţie de potenţialul mediu impus electrodului, ceea ce impune curbelor obţinute o alură caracteristică fenomenelor electrochimice (v. *Polarografie*).

Procedeul de electroliză mai este folosit şi pentru separarea selectivă a unor ioni din soluţie prin depunerea lor electrochimică pe un electrod de platină. Prin cîntărirea electrodului înainte şi după depunere se poate determina masa depusă (v. *Analiză gravimetrică*).

Depunerea electrochimică pe un electrod metalic este folosită şi ca metodă de concentrare. Redizolvarea ulterioară a depunerii, tot pe cale electrochimică, poate constitui o metodă de determinare cantitativă. Metoda este aplicată cu electrodul de mercur cu picătură suspendată şi este numită *polarografia prin redizolvare anodică* (v. *Polarografie*).

Adesea, în categoria metodelor electrochimice de analiză sînt incluse şi *metodele conductometrice*. Acestea nu sînt însă bazate pe procesul de electroliză, ci pe măsurarea conductibilităţii electrice a soluţiilor de electroliţi. Ca metodă analitică, conductometria se aplică în special sub forma *titrării conductometrice* (v. *Conductometrie*).

Bibl.: Luca, C., *Determinarea constantelor analitice. Metode electrochimice şi optice*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972; Luca, C., *pH-ul şi aplicaţiile lui*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1973; Oniciu, L., *Chimie fizică. Electrochimie*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974.

ANALIZĂ ENZIMATICĂ, totalitatea tehnicilor în care enzimele sînt folosite ca reactivi analitici pentru determinarea substraturilor, inhibitorilor, activatorilor, precum şi pentru determinarea însăşi a enzimelor.

Specificitatea enzimelor şi capacitatea lor de a cataliza reacţii ale substraturilor la concentraţii mici reprezintă două proprietăţi de o deosebită importanţă în analiza chimică. Specificitatea enzimelor rezolvă o problemă importantă din chimia analitică şi anume analiza unei substanţe în prezenţa multor compuşi similari care interferă în analiză. Prin aceasta se elimină separarea prealabilă a compuşilor, ceea ce conduce la o scurtare a timpului de efectuare a analizei. Datorită condiţiilor blinde folosite în analize, enzimele permit deseori identificarea şi determinarea substanţelor labile, care prin

alte metode pot fi determinate numai într-un mod imprecis. Pînă nu de mult, o serie de dezavantaje legate de utilizarea enzimelor ca reactivi analitici — cum sînt instabilitatea lor, condiţiile speciale de lucru pe care le impun, preţul de cost ridicat, precizie mică, durata mare a unei analize — au limitat utilizarea enzimelor în scopuri analitice.

Ultimele două dezavantaje sînt mai degrabă o consecinţă a metodelor şi a tehnicilor existente la acea oră, decît una datorată enzimelor. Odată cu dezvoltarea unor noi tehnici, ca de exemplu fluorimetrice şi electrochimice, s-au eliminat o parte din dezavantajele prezentate mai sus. Instabilitatea enzimelor este recunoscută, dar lucrînd cu anumite precauţii, efectul ei poate fi minimalizat. La ora actuală există enzime de puritate analitică, cu o activitate specifică mare, la un preţ rezonabil. Datorită acestor progrese, metodele enzimatice de analiză au fost acceptate ca tehnici analitice curente.

De asemenea, automatizarea reacţiilor enzimatice a condus la mărirea vitezei, a uşurinţei şi reproductibilităţii determinărilor bazate pe enzime.

Concentraţia unui substrat care ia parte la o reacţie enzimatică poate fi determinată în două moduri:

Metoda de echilibru, care constă în analiza fizică, chimică sau enzimatică a produsului de reacţie, sau a substratului nereacţionat;

Metoda cinetică, care constă în determinarea vitezei reacţiei enzimatice, care depinde de concentraţia substratului, coenzimei, activatorului sau inhibitorului.

Cele două metode sînt fundamental diferite.

În metoda de echilibru se folosesc cantităţi relativ mari de enzimă şi cantităţi relativ mici de substrat, astfel încît reacţia să evolueze rapid spre echilibru, sau preferabil total. Reacţiile enzimatice sînt reacţii de echilibru.

Dacă substratul este total transformat, atunci **a. e.** este simplă; rezultatele obţinîndu-se uşor, măsurînd o proprietate fizică a soluţiei (de exemplu absorbanţa în ultraviolet sau vizibil).

Astfel, dacă substanţa de determinat, A, este total transformată în B prin reacţia enzimatică $A \xrightarrow{\text{enzimă}} B$, şi dacă A, spre deosebire de B, prezintă un spectru de absorbţie caracteristic, atunci A poate fi determinată direct, în prezenţa altor substanţe absorbante, prin intermediul reacţiei enzimatice. Un exemplu în acest sens îl constituie determinarea etanolului printr-o reacţie enzimatică folosind alcool-dehidrogenaza:

$$\text{etanol} + NAD^+ \xrightarrow[\text{dehidrogenază}]{\text{alcool}} \text{acetaldehidă} + NADH + H^+$$

În reacţie se formează forma redusă a NAD-ului, NADH-ul, care prezintă o absorbanţă puternică la $\lambda = 340$ nm la care NAD^+-ul nu absoarbe. Cantitatea totală de NADH produsă reprezintă deci o măsură a cantităţii de etanol prezentă în probă. În cazul în care echilibrul nu poate fi deplasat spre formarea totală a produsului, atunci este necesară realizarea unei curbe de etalonare în condiţii identice, impuse.

Dacă reacţia enzimatică nu conduce la o modificare uşor de măsurat, atunci în mod frecvent se utilizează o a doua enzimă (*indicator*). Aceasta reacţionează cu produsul primei reacţii enzimatice pentru a genera un produs uşor de măsurat. Dacă substanţa de determinat, A, este transformată în produsul B, prin intermediul unei *enzime auxiliare* („reacţie auxiliară"), iar B este substratul pentru o a doua enzimă şi poate fi determinat printr-o metodă uzuală, cea de a doua reacţie enzimatică, cuplată cu prima, poartă denumirea de *reacţie indicator*. Un exemplu îl constituie determinarea fosfoenolpiruvatului (PEP), care este transformat în piruvat într-o reacţie secundară de către piruvat kinază (PK). Piruvatul este apoi transformat în lactat în reacţia indicator de către lactat dehidrogenază (LDH). Reacţia indicator permite determinarea piruvatului pe cale spectrofotometrică.

REACŢIA AUXILIARĂ REACŢIA INDICATOR

Ecuaţia generală:

$$A \xrightarrow{\text{enzimă}} B \qquad B + NADH + H^+ \xrightarrow{\text{enzima}} C + NAD^+$$

Exemplu:

$$PEP + ADP \xrightarrow{PK} ATP + \text{piruvat} \qquad \text{piruvat} + NADH + H \xrightarrow{LDH} \text{lactat} + NAD^+$$

Coloranţii pot servi de asemenea ca indicatori în reacţii cuplate, ei reacţionînd enzimatic sau neenzimatic, cu produsul reacţiei auxiliare. Un exemplu este determinarea glucozei cu glucozoxidază (GOD) şi peroxidază (POD), folosind *o*-dianisidina ca indicator:

Reacţia auxiliară:

$$\text{D-glucoză} + O_2 + H_2O \xrightarrow{GOD} \text{acid D-gluconic} + H_2O_2$$

Reacţia indicator:

$$H_2O_2 + \text{colorant} \xrightarrow{POD} H_2O + \text{colorant (forma colorată)}$$

Intensitatea culorii reprezintă o măsură a cantităţii de glucoză prezentă în probă.

În metoda cinetică, concentraţiile de substrat şi de enzimă sînt astfel alese, încît viteza reacţiei, adică cantitatea de substrat care reacţionează în unitatea de timp, să nu fie prea mare, putînd fi astfel măsurată precis. Viteza iniţială a reacţiei, v_0, se măsoară printr-una din metodele convenţionale, urmărind fie dispariţia substratului, fie formarea produsului de reacţie. Viteza este o funcţie de concentraţia substratului (S), enzimei (E), inhibitorului (I) şi activatorului (A). De exemplu, concentraţia glucozei din exemplul de mai sus poate fi determinată măsurînd viteza iniţială a reacţiei indicator.

Deoarece enzima este un catalizator, afectînd deci viteza unei reacţii, activitatea ei trebuie determinată printr-o metodă cinetică, sau prin titrarea directă a centrului activ.

În cinetica enzimatică se aplică în mod obişnuit condiţiile de reacţie de pseudo-ordinul 1, factorul limitativ fiind enzima şi nu substratul. Ca un exemplu simplificator al acţiunii enzimei se consideră conversia enzimatică a substratului S în produsul P:

$$S + E \rightleftharpoons ES \rightarrow P + E$$

Se va presupune că în timpul reacţiei catalitice substratul este complexat cu enzima, că echilibrul tinde către formarea lui P şi etapa cea mai lentă este conversia lui ES în P şi E, enzima fiind refolosită. Dacă S se află într-un exces suficient de mare, imediat după amestecarea enzimei cu substratul respectiv, concentraţia enzimei tinde către zero, ceea ce înseamnă că enzima există aproape toată în forma complexului ES şi rămîne complexată pînă aproape de sfîrşitul reacţiei. Aceste condiţii de reacţie se numesc condiţiile stării staţionare. În cazul reacţiei bimoleculare ipotetice de mai sus, trebuie menţionat faptul că:

- substratul reacţionează cu enzima un timp finit pentru a forma complexul ES;
- complexul ES poate disocia pentru a forma E + S, sau poate reacţiona pentru a forma E + P;
- în timpul reacţiei, S reacţionează continuu cu E pentru a forma ES;
- în formarea produsului există o perioadă de lag, după care se atinge starea staţionară.

Deoarece enzimele sînt caracterizate prin reacţiile pe care le catalizează, concentraţia unei enzime poate fi determinată măsurînd viteza cu care ea este capabilă să catalizeze reacţia ei specifică.
Rezultatele obţinute la determinările enzimelor sînt exprimate în unităţi ale activităţii lor catalitice. Determinările enzimatice trebuie efectuate în condiţiile optime pentru activitate, înţelegînd prin aceasta că *p*H-ul, temperatura şi concentraţia reactivilor folosiţi să fie predeterminate.
În cadrul determinărilor enzimatice se măsoară fie viteza de dispariţie a unui substrat, fie (de preferat) viteza de formare a unui produs (în practică este mult mai uşor să se determine cu precizie o creştere a unei cantităţi mici, decît să se măsoare o scădere mică a unei cantităţi mari). Viteza se obţine din graficul: concentraţie de produs în funcţie de timp, numită şi *curbă progresivă*.
Pentru ca determinările enzimatice să fie valabile, ele trebuie efectuate în condiţiile vitezei iniţiale, înţelegînd prin aceasta că viteza trebuie măsurată pe domeniul de liniaritate al curbei progresive, deoarece, spre echilibru, curba se aplatizează. În cazul conversiei ipotetice a lui S în P, considerată, s-a presupus că echilibrul reacţiei este mult mai deplasat spre formarea lui P. Măsurînd viteza iniţială r_0, reacţia enzimatică se studiază în condiţiile care aproximează ireversibilitatea, se elimină erorile introduse de reacţia inversă, cele introduse prin denaturarea enzimei, inhibiţia prin produsul de reacţie, precum şi erorile introduse prin scăderea concentraţiei de substrat sub nivelul necesar pentru a menţine enzima în forma complexului ES. Viteza iniţială, aşa cum este ea indicată prin tehnicile obişnuite de măsurare, se obţine numai atunci cînd ES este format şi concentraţia lui este staţionară. Etapa formării complexului ES poate fi studiată numai în cazul reacţiilor foarte lente şi cu instrumente foarte sensibile. Vitezele iniţiale sînt măsurate ca tangente la originea curbelor progresive şi ele se exprimă în moli produs format/minut.
În cadrul unei determinări enzimatice trebuie întotdeauna controlat dacă viteza iniţială este proporţională cu cantitatea de enzimă adăugată (lucru valabil cel puţin în primele momente ale reacţiei). Deviaţiile de la liniaritate cu concentraţia de enzimă pot fi datorate limitărilor din condiţiile de determinare sau prezenţei inhibitorilor. Uneori se observă o deviere de la liniaritate la concentraţii mari de enzimă. Aceasta nu indică o scădere reală a activităţii enzimei ci reprezintă o limitare în tehnica de măsurare.
Procedeele analitice folosite în obţinerea rezultatelor cinetice pot fi continue sau discontinue. *Procedeele continue* presupun de exemplu înregistrarea directă a modificărilor spectrofotometrice, iar cele *discontinue* presupun luarea de probe la timpi diferiţi şi analiza produsului. Enzimologii preferă o determinare continuă, dar unele reacţii nu au proprietăţi care să permită o urmărire continuă a lor. În cazul determinărilor discontinue reacţia trebuie stopată prin inactivarea enzimei.
Condiţiile experimentale folosite pentru determinarea substratelor prin metoda cinetică trebuie să fie strict controlate. Substratele pot fi deci determinate fie printr-o metodă cinetică, fie prin metoda echilibrului. Metodele cinetice sînt mai rapide ca cele de echilibru, iar precizia ambelor metode este comparabilă.
Activatorii sau inhibitorii care afectează capacitatea catalitică a enzimei pot fi determinaţi numai printr-o metodă cinetică.
În condiţii de *p*H, temperatură şi tărie ionică, riguros controlate, metodele enzimatice permit determinări analitice cu o precizie mai bună de 1%.
Odată cu punerea la punct şi cu dezvoltarea tehnicilor de imobilizare a enzimelor şi acest inconvenient a fost eliminat. Enzima poate fi ataşată pe suprafaţa unui tub sau a unei membrane, putînd deveni parte a unui sistem analitic. Astfel enzimele imobilizate pot fi utilizate într-o analiză enzimatică mult mai economic, comparativ cu enzimele solubile, fapt ce a condus la înlocuirea enzimelor solubile cu enzime imobilizate cu reactivi analitici. Enzimele imobilizate pot fi utilizate fie repetitiv, fie continuu, datorită formei lor fizice şi stabilităţii mărite, ceea ce face în final ca acelaşi preparat enzimatic să poată fi folosit pe o perioadă mai mare de timp. Există două moduri principale de a utiliza aceste preparate în cadrul procedeelor analitice automate bazate pe enzime:
a) enzimele imobilizate sînt privite, ca şi enzimele libere, drept reactivi analitici; ele sînt introduse în sisteme analitice preexistente;
b) sistemul analitic auxiliar este construit *de novo* în jurul preparatului de enzimă imobilizată, rezultînd astfel noi sisteme analitice, dintre care se pot menţiona ca un exemplu tipic *electrozii enzimatici*. Electrozii enzimatici reprezintă unul dintre cele mai recente progrese în domeniul chimiei analitice. Ei combină selectivitatea şi sensibilitatea metodelor enzimatice de analiză cu viteza şi simplitatea măsurătorilor cu electrozii ion-selectivi. Prin intermediul acestor instrumente se poate determina rapid concentraţia unui compus dat, în cadrul unei metode care necesită un minimum de preparare a probei.
În ultimii ani enzimele au fost unanim acceptate ca reactivi analitici şi tehnicile bazate pe enzime au fost aplicate cu succes în diferite domenii.
Analizele enzimatice şi-au găsit o mare aplicaţie în domeniul chimiei clinice, unde un număr mare de metaboliţi intermediari şi produşi finali presupun determinări de rutină. De asemenea, analizele enzimatice prezintă importanţă în domeniul chimiei analitice, al alimentaţiei, agriculturii şi al chimiei mediului înconjurător.

ANALIZĂ FOURIER. În ştiinţele naturii, prin **a.F.** se poate înţelege studiul fenomenelor fizico-chimice şi prelucrarea unor date experimentale folosind metodele matematice ale teoriei seriilor şi transformării Fourier.
Fie $\varphi_1(x), \varphi_2(x), \ldots, \varphi_n(x), \ldots$ un şir de funcţii de variabilă reală, cu valori complexe, avînd proprietatea

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x)\,\varphi_j(x)\,dx = \delta_{ij}$$

(Aici $\varphi_i^*(x)$ înseamnă conjugata complexă a funcţiei $\varphi_i(x)$, iar $\delta_{ij} = 1$ cînd $i = j$, $\delta_{ij} = 0$ cînd $i \neq j$). Un şir de funcţii cu această proprietate se numeşte şir ortonormat. Numim *serie Fourier* (generalizată) asociată şirului de funcţii $\varphi_1(x), \ldots, \varphi_n(x), \ldots$, orice şir $\sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varphi_i(x)$ $(i,n \in N^*)$, unde α_i sînt numere complexe, cu proprietatea că $\lim_{n\to\infty} \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varphi_i(x)$ există.
Aceasta înseamnă că se poate găsi o funcţie $\Psi(x)$ cu proprietatea

$$\lim_{n\to\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \left| \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varphi_i(x) - \Psi(x) \right|^2 dx \right]^{1/2} = 0$$

(aici $|z|$ este modulul numărului complex z).
Se spune că $\Psi(x)$ admite o reprezentare în serie Fourier în raport cu şirul ortonormat de funcţii $\varphi_1(x), \ldots, \varphi_n(x), \ldots$.
Un exemplu clasic de şir ortonormat este şirul funcţiilor trigonometrice

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin x, \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos x, \ldots, \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin nx, \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos nx, \ldots$$

Orice funcţie $\varphi(x)$ definită pe intervalul $[-\pi, \pi]$, cu valori reale avînd proprietatea că integrala pătratului său există, se poate reprezenta în serie Fourier în raport cu acest şir. Cele mai importante aplicaţii ale seriilor Fourier se întîlnesc în chimia teoretică (chimia cuantică). Ele se bazează, în principiu, pe următorul fapt. Dacă $\Psi(x)$ (aici se notează un punct din spaţiul de configuraţie al sistemului, care este un spaţiu euclidian de dimensiune potrivită) este funcţia de undă a unui sistem, iar $\varphi_1(x), \ldots, \varphi_n(x), \ldots$ un şir ortonormat de funcţii de undă astfel încît $\Psi(x) = \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i \varphi_i(x)$, atunci $|\alpha_i|^2$ reprezintă probabilitatea ca sistemul descris de *funcţia de undă* $\Psi(x)$ să se afle în starea corespunzătoare funcţiei de undă $\varphi_i(x)$.

În mecanica cuantică există procedee care permit determinarea unor serii Fourier ce aproximează suficient de bine funcţiile de undă necunoscute ale unui sistem dat. Aceste serii sînt construite pe baza unor şiruri ortonormate de funcţii de undă ale unui sistem deja studiat şi care prezintă asemănări evidente cu sistemul care ne interesează. Obţinem astfel posibilitatea de a caracteriza sistemul aflat în starea necunoscută $\Psi(x)$, cu ajutorul unei serii Fourier $\sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i \varphi_i(x)$: $|\alpha_i|^2$ reprezintă probabilitatea ca sistemul să fie descris de starea cunoscută $\varphi_i(x)$. Această idee este folosită şi în spectroscopie pentru interpretarea diferitelor tipuri de spectre. Pentru aceasta se aproximează funcţia de undă necunoscută $\Psi(x, t)$ a sistemului perturbat de radiaţia electromagnetică, (variabila t — timpul — apare datorită dependenţei de timp a vectorilor cîmp electric şi magnetic care intervine în undele electromagnetice), printr-o serie Fourier, cu coeficienţi dependenţi de timp, construită pe baza funcţiilor de undă ale sistemului neperturbat. Folosind această reprezentare se ajunge la descrierea sistemului perturbat prin tranziţii între stările sistemului neperturbat.

Fie acum o funcţie $f(x)$ definită pe mulţimea numerelor reale şi cu valori în general complexe. Se numeşte *transformată Fourier* a funcţiei f (uneori transformată Fourier complexă) funcţia F definită astfel:

$$F(l) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(-i2\pi lx)\mathrm{d}x.$$

Transformata Fourier poate fi definită pentru o clasă suficient de largă de funcţii. Funcţia $f(x)$ poate fi regăsită din transformata sa Fourier folosind transformata Fourier inversă:

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(l) \exp(i2\pi lx)\, \mathrm{d}l.$$

Alături de transformata Fourier complexă, în practică se folosesc aşa-numitele transformate Fourier cosinus şi sinus. Pentru funcţiile pare (adică acele funcţii f cu proprietatea $f(-x) = f(x)$ pentru orice x) se defineşte transformata Fourier cosinus:

$$F_c(l) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cos 2\pi lx \, \mathrm{d}x.$$

Pentru funcţiile impare ($f(-x) = -f(x)$) se defineşte transformata Fourier sinus:

$$F_s(l) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \sin 2\pi lx \, \mathrm{d}x.$$

Dacă f nu este nici pară nici impară, pentru ea putem construi atît transformata Fourier cosinus, cît şi pe cea sinus.

Operaţia de transformare Fourier a funcţiilor are o serie de proprietăţi matematice remarcabile, care permit aplicarea ei la rezolvarea unor probleme în general dificile. De exemplu, cu ajutorul ei se pot găsi cu uşurinţă soluţiile unor ecuaţii cu derivate parţiale de mare interes pentru ştiinţele naturii (ecuaţiile căldurii, a undelor, a difuziei etc.). Aplicarea transformatei Fourier la rezolvarea unor astfel de ecuaţii se bazează pe faptul că, cu ajutorul ei, se pot găsi în general uşor soluţiile fundamentale ale operatorilor diferenţiali care intervin în ele.

Deosebit de importante sînt aplicaţiile transformatei Fourier în tehnica experimentală (spectroscopie în infraroşu, rezonanţă magnetică, spectrometrie de masă, electrochimie). Pentru ilustrare descriem pe scurt principiul de aplicare a transformatei Fourier în spectroscopia în infraroşu. Rezultatul studiului unei probe cu ajutorul spectroscopiei IR este un spectru, adică o funcţie care descrie variaţia unei mărimi convenabil alese în funcţie de frecvenţa radiaţiei trimise asupra probei. Notăm această funcţie $I(\nu)$. În scopul obţinerii unui spectru este necesar să iradiem proba cu unde monocromatice de diferite frecvenţe, răspunsul probei fiind înregistrat cu ajutorul unui detector care ne oferă direct funcţia $I(\nu)$. În spectroscopia IR Fourier proba este iradiată cu radiaţie nemonocromatică, acoperind un anumit domeniu de frecvenţe. Răspunsul probei este înregistrat cu ajutorul unui interferometru. Rezultatul studiului unui sistem cu un aparat care lucrează pe acest principiu este o *interferogramă* care, din punct de vedere matematic, se descrie cu o funcţie $H(x)$ (H şi x pot avea diferite semnificaţii). Important este faptul că spectrul $I(\nu)$ poate fi obţinut ca transformată Fourier a funcţiei $H(\nu)$.

ANALIZĂ GRAVIMETRICĂ, grupă de metode cantitative care determină o specie chimică (ion sau moleculă) prin precipitarea acestei specii sub forma unui compus greu solubil, cu formulă bine definită, care poate fi în final cîntărit cu precizie.

Calculul rezultatului într-o determinare gravimetrică se efectuează pe baza relaţiei:

$$\frac{M}{M'} = \frac{X}{W}$$

în care M şi M' reprezintă masa moleculară (sau atomică) a speciei determinate şi respectiv a compusului cîntărit după precipitare, iar W şi X sînt masa compusului cîntărit, respectiv masa speciei determinate.

Factorul gravimetric sau factorul de transformare, $f_g = \frac{M}{M'}$, constituie o mărime constantă pentru determinarea gravimetrică a unei specii chimice prin precipitarea sa într-un compus greu solubil dat. Deoarece în a.g., masa W este determinată cu o eroare absolută (e_a) datorată preciziei limitate a balanţei analitice, eroarea relativă a determinării:

$$e_r\,\% = e_a \cdot W^{-1} = e_a \cdot f_g \cdot X^{-1}$$

va fi cu atît mai mică cu cît factorul gravimetric va avea o valoare mai mică. Rezultă de aici necesitatea ca reacţiile de precipitare folosite în a.g. să conducă la compuşi greu solubili cu masă moleculară cît mai mare.

Alegerea reactivului de precipitare pentru determinările gravimetrice se face astfel, încît:

— solubilitatea compusului greu solubil format să nu depăşească, în condiţiile analizei, sensibilitatea balanţei;

— precipitatul obţinut să aibă un grad de impurificare mic, nedepăşind de asemenea sensibilitatea balanţei;

— compusul obţinut prin precipitare să aibă o formulă definită şi constantă sau să se poată transforma prin calcinare într-o formă definită şi constantă, care să se poată cîntări.

Reactivii de precipitare folosiţi în a.gr. sînt de natură anorganică sau organică şi conduc la precipitarea de hidroxizi (oxizi), săruri, combinaţii complexe sau metale. De o deosebită importanţă sînt reactivii organici care conduc la formarea de combinaţii complexe greu solubile, cu masă moleculară foarte mare, şi care, implicînd un factor gravimetric cu valoare foarte mică, permit determinări cu erori relative mici. Astfel, de exemplu, determinarea gravimetrică a ionilor Cu^{2+} prin precipitare cu KOH şi calcinarea hidroxidului format la CuO are un factor gravimetric $f_g = 0{,}7988$. Determinarea aceluiaşi ion prin precipitare cu piridină şi NH_4SCN a complexului $Cu(C_5H_5N)_4(SCN)_2$ (Metoda Gheorghe Spacu), are un factor gravimetric $f_g = 0{,}1880$, ceea ce îi conferă o mai mare precizie. Complecşii interni sînt de asemenea folosiţi în analiza gravimetrică cu rezultate foarte bune datorate stabilităţilor foarte mari, solubilităţii foarte mici şi în general au mase moleculare mari (de ex. complexul intern al nichelului cu dimetilglioxima) stă la baza uneia din cele mai precise metode gravimetrice pentru determinarea nichelului ($f = 0{,}2032$).

Separarea cantitativă din soluţii, sub formă solidă, a unei specii chimice, se poate realiza şi prin depunerea electrochimică pe un electrod. Această metodă permite determinarea masei depuse prin cîntărirea electrodului înainte şi după depunere şi este denumită *metoda electrogravimetrică*. Prin alegerea judicioasă a tensiunii de electroliză, a densităţii de curent, a mediului de reacţie şi a timpului necesar electrolizei, se pot extrage cantitativ ionii metalici dintr-o soluţie, fie sub formă de metal pe catod, fie sub formă de oxid pe anod.

În general, metodele electrogravimetrice sînt mai rapide decît metodele gravimetrice. Durata analizei se micşorează prin mărirea densităţii de curent. Mărirea densităţii de curent trebuie însă controlată, deoarece la valori mari se pot atinge potenţialele de descărcare a altor ioni prezenţi în soluţie, inclusiv a ionilor de hidrogen, fapt care perturbă metoda. Curentul de electroliză fiind controlat de procesul de difuzie (v. *Amperometria*), mărirea densităţii de curent se recomandă să se facă nu prin mărirea tensiunii electrice aplicată celulei electrochimice ci prin:

— agitarea soluţiei, care, micşorînd grosimea stratului de difuzie, măreşte viteza de transport prin difuzie;

— ridicarea temperaturii soluţiei, care măreşte coeficientul de difuzie al speciei electroactive.

Electrozii folosiţi în metodele electrogravimetrice au forme diferite, de obicei sînt cilindri concentrici confecţionaţi din sîrmă de platină sau aliaj platină-iridiu. În cazul determinărilor de metale care se pot alia cu platina (Hg, Zn, Cd, Sb) este necesară depunerea prealabilă pe electrodul de platină a unui strat de protecţie de cupru sau argint.

V. *şi Amperometrie, Metode electrochimice de analiză.*

Bibl.: Popa, Gr., Croitoru, V., *Chimie analitică cantitativă. Gravimetria*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971; Duca, Al., Nacu, Al., Calu, C., *Chimie analitică şi analiză instrumentală*, Inst. Politehnic, Iaşi, 1980.

ANALIZĂ PRIN ACTIVARE CU NEUTRONI constă în faptul că, prin iradiere cu neutroni, particule încărcate sau fotoni ai unei probe dintr-o substanţă sau rocă oarecare, în aceasta se induce radioactivitate, în baza unei reacţii nucleare corespunzătoare condiţiilor de iradiere (V. *Activare cu neutroni, Activare cu particule încărcate, Activare cu fotoni gamma*). Radioactivitatea indusă este proporţională cu concentraţia elementului iradiat, cu intensitatea fluxului de neutroni, particule încărcate sau fotoni care au bombardat proba respectivă şi cu durata timpului de iradiere. Măsurînd radioactivitatea indusă prin intermediul radiaţiilor gamma (sau beta) se pot determina natura şi cantitatea acelui element (nuclid) într-un amestec (probă) ce conţine două sau mai multe elemente.

La baza **a. prin a. cu n.**, particule încărcate şi fotoni stă spectrometria gamma, care permite detectarea unui radionuclid prin măsurarea următorilor parametri principali:

a) energia radiaţiilor gamma; fiecare radionuclid emiţător gamma se caracterizează prin valori distincte ale energiei radiaţiilor γ faţă de alt radionuclid. Cu ajutorul unui sistem de înregistrare, energia radiaţiilor γ se transpune, prin corespondenţă egală sau multiplicată, în unul sau mai multe picuri fotoelectrice ale spectrului de energii;

b) perioada de înjumătăţire $T_{1/2}$; măsurînd radioactivitatea indusă, la intervale de timp regulate, se trasează curba de dezintegrare a radionuclidului analizat pentru un anumit pic al spectrului gamma, determinînd astfel $T_{1/2}$.

Cunoscînd aceşti doi parametri, energia gamma şi $T_{1/2}$, se poate identifica radionuclidul respectiv. Deoarece suprafaţa unui pic caracteristic unui radionuclid este proporţională cu cantitatea lui (concentraţia), prin integrarea activităţii pe întregul pic, se poate determina cantitatea radionuclidului respectiv (V. *Spectrometria* γ).

Unul din multele avantaje ale **a. prin a. cu n.** este acela că prin această metodă se pot detecta şi determina cantităţi extrem de mici ale unor elemente (nuclizi) în amestecuri de mai multe substanţe (urme de elemente ale unor metale sau nemetale) pînă la limita de 10^{-10}—10^{-12} g, care la astfel de micro- şi ultramicroconcentraţii nu pot fi puse în evidenţă prin alte metode. În majoritatea cazurilor, metoda activării cu neutroni şi particule încărcate sau fotoni este nedistructivă, adică nu necesită prelucrări radiochimice, ci se măsoară în forma în care proba respectivă a fost iradiată. Unele domenii de aplicaţii mai importante ale metodei de activare cu neutroni şi particule încărcate sau fotoni sînt următoarele:

1. Determinarea fluxului de neutroni în reactoarele nucleare sau alte surse de neutroni şi instalaţii nucleare.
2. Determinarea cantitativă a unor urme (impurităţi) metalice în diferite materiale (matrice), de exemplu: a cuprului şi argintului în lingourile de plumb; a unor impurităţi metalice în semiconductori; a unor impurităţi nemetalice în oţeluri, de exemplu a oxigenului, sulfului etc.
3. Determinarea borului, carbonului, azotului, oxigenului şi fluorului prin activare cu particule încărcate şi fotoni.
4. Determinarea unor oligoelemente într-o serie de produse biologice şi medicale (farmaceutice etc.).

Pentru efectuarea **a. prin a. cu n.** este necesar a dispune de: *a*) o sursă de neutroni, de particule încărcate sau fotoni de o anumită energie şi *b*) de un sistem de numărare şi înregistrare a activităţii, care poate fi un analizor mono- sau multicanal cu detector cu scintilaţii din cristal de iodură de sodiu dopat cu taliu sau dintr-un material semiconductor, de exemplu germaniu dopat cu litiu etc.

Reacţiile nucleare, folosite în **a. prin a. cu n.**, funcţie de natura particulei cu care se bombardează un nuclid oarecare, se pot clasifica astfel:

1. Reacţii nucleare cu neutroni (n, γ), (n, p), (n, α) etc.
2. Reacţii nucleare cu protoni (p, n), (p, α), (p, γ) etc.
3. Reacţii nucleare cu deuteroni (d, p), (d, n), (d, α) etc.
4. Reacţii nucleare cu particule α (α, p), (α, n) etc.
5. Reacţii nucleare cu fotoni (γ, n), (γ, p), $(\gamma, 2n)$, (γ, pn) etc.
6. Reacţii nucleare cu electroni (e^-, n).

Dintre acestea, pentru efectuarea **a. prin a. cu n.** în mod frecvent se utilizează reacţiile nucleare cu neutroni, protoni, deuteroni şi fotoni şi mai rar cele cu particule α şi electroni.

Orice reacţie nucleară poate fi privită sub următoarele aspecte:

a) bilanţul energetic, adică în orice reacţie nucleară se conservă masa şi energia sistemelor care interacţionează.

b) transformările nucleare au loc cu o anumită probabilitate ce se caracterizează prin secţiunea eficace de reacţie, exprimată în barn (1 barn = 10^{-24} cm^2);

c) studiul și analiza produsului final al reacției permit elucidarea mecanismelor și a proceselor intermediare ale reacției.

Exemplu. *Determinarea oxigenului în oțeluri*

Dezvoltarea rapidă a industriei metalurgice, mai ales în țările cu o economie națională avansată, unde tehnica construcțiilor de mașini și aparate necesită metale de o înaltă puritate, impune de asemenea dezvoltarea de metode de analiză foarte precise și cu un mare grad de sensibilitate. În acest context, metoda activării cu neutroni este una din metodele cele mai des folosite și eficiente, cu o sensibilitate din cele mai mari.

Impuritățile de oxigen uneori conștient introduse sub formă de oxizi, alte ori nedorite, necesită o dozare cît mai exactă, dat fiind că de acestea depind proprietățile fizico-chimice, mecanice, electrice, magnetice ori semiconductoare a metalelor respective.

Determinarea oxigenului prin activare cu neutroni, particule încărcate sau fotoni se poate realiza prin intermediul a mai multor reacții nucleare, dintre care cele principale sînt:

$^{18}O(n, \gamma)^{19}O$	$^{18}O(p, n)^{18}F$	$^{16}O(^3He, p)^{18}F$
$^{16}O(n, p)^{16}N$	$^{16}O(d, n)^{17}F$	$^{16}O(\gamma, n)^{15}O$
$^{17}O(n, \alpha)^{14}C$	$^{16}O(t, n)^{18}F$	

Dintre toate aceste reacții, cea care oferă cele mai bune condiții este reacția $^{16}O(n, p)^{16}N$, deoarece abundența naturală a izotopului ^{16}O este de 99,7%, pe cînd a ^{17}O și ^{18}O este doar de 0,037% și respectiv 0,20%. Pragul de energie al acestei reacții este în jur de 10 MeV, iar un flux monoenergetic de 14 MeV al unei surse de neutroni asigură pe deplin efectuarea reacției.

Dat fiind că, de cele mai multe ori, materialele în care se determină oxigenul prin metoda activării cu neutroni sînt diferite tipuri de oțeluri ce conțin Fe, Ni, Co, Si, P, Mn și alte elemente, este posibil ca simultan cu reacția $^{16}O(n, p)^{16}N$ să aibă loc o serie de reacții de activare a căror produși pot interfera. Principalele reacții nucleare cu neutroni ce pot avea loc în analiza prin activare cu neutroni de 14 MeV, a oțelurilor aliate, se arată în tabelul 1. Dintre toate acestea, reacția $^{56}Fe(n, p)^{56}Mn$ conduce la formarea de ^{56}Mn ce emite radiații gamma de 6—7 MeV, precum și β^- de 10,3 MeV. În acest caz, pentru a obține o eficiență cît mai bună de numărare, se face o discriminare la nivelul de 4,5 MeV, astfel că se vor înregistra numai fotonii ce posedă energii $>4{,}5$ MeV.

Efectuarea a. prin a. cu n. pentru determinarea oxigenului în metale, folosind reacția $^{16}O(n, p)^{16}N$, este însoțită de unele dificultăți de ordin experimental. Astfel, timpul de înjumătățire a ^{16}N, de numai 7,3 s, impune un timp extrem de scurt între momentul terminării iradierii și cel al începerii măsurătorilor de activitate. Acest timp nu depășește 2—3 s, de aceea se folosește o poștă pneumatică rapidă, care transportă ținta iradiată *(fast rabbit)*, din sursa de neutroni, în instalația de măsurare, care se conectează în mod automat de către o celulă fotoelectrică și astfel începe determinarea activității.

Activitatea la saturație se calculează conform relației:

$A_{sat} = N\sigma\Phi(1 - e^{-\lambda t})$, în care

$N = L \cdot g \cdot \gamma\%$; L = numărul lui Avogadro
A = greutatea atomică a oxigenului
g = greutatea țintei iradiate
$\gamma\%$ = abundența elementului iradiat în țintă,

din care a reieșit că o iradiere de 15 h conduce la formarea unei activități egale cu 0,83 $A_{(sat)}$. Timpii scurți de iradiere asigură o selectivitate și mai mare în determinare, dat fiind că radionuclizii cu $T_{1/2}$ de ordinul zilelor și cu atît mai mult cei de ordinul anilor, se formează în cantități extrem de mici, ceea ce practic nu produc dificultăți în efectuarea măsurătorilor de activitate. Dacă timpul scurs între sfîrșitul iradierii și cel al începutului măsurătorii este 2 s, atunci un timp de înregistrare de 30 s asigură o înregistrare de 78% din întreaga activitate produsă. Spre deosebire de alți radionuclizi, cu $T_{1/2}$ mare, acest sistem permite ca aceeași probă să fie activată de mai multe ori, ceea ce duce la o creștere a statisticii de numărare și deci a preciziei de determinare, și totodată a operativității în analiza de rutină.

Folosind probe etalon, alături de cele destinate analizei prin activare, cantitatea de oxigen în probe se determină conform relației

$$m_{pr} = \frac{m_{et}}{k} \cdot \frac{N_{pr}}{N_{et}},$$ unde k este constanta de proporționalitate între cele două activități ale etalonului și a probei, determinată de variațiile fluxului de neutroni în timpul iradierii, precum și de factorul de geometrie etc.

Factorul k se determină de obicei prin iradierea a două probe identice cu conținut egal de oxigen, în condiții identice, după care se măsoară activitatea în același timp. Raportul acestor activități, astfel măsurate, exprimă pe k. Cînd nu se dispune de probe identice cu conținut egal de oxigen sau chiar cu conținut necunoscut în oxigen atunci acestea se iradiază fiecare în poziția 1 standard și apoi în poziția probă 2, măsurînd corespunzător activitățile fiecărei probe pentru fiecare poziție. Valoarea k se determină astfel:

$$k = \sqrt{\left(\begin{matrix}\text{raportul activităților}\\ \text{în poziția 1}\end{matrix}\right)} \times \sqrt{\left(\begin{matrix}\text{raportul activităților}\\ \text{în poziția 2}\end{matrix}\right)}$$

și care este cuprinsă între 4,09 și 4,36.

În ceea ce privește interferența unor radionuclizi ce emit radiații gamma, cu energii peste nivelul discriminator de 4,5 MeV, cercetările au demonstrat existența a trei reacții principale ce pot crea dificultăți în determinarea oxigenului în oțeluri:

$^{19}F(n, \alpha)^{16}N$ și $^{11}B(n, \alpha)^{8}Li$
$^{11}B(n, p)^{11}Be$

Fluorul-19, cu o abundență izotopică de 100%, se poate afla în oțeluri ca impuritate cu un conținut extrem de mic, dar care, totuși, prin activare, poate conduce la erori în determinarea oxigenului. Astfel s-a calculat că 2,44 mg ^{19}F, activat în condiții identice, produce aceeași activitate ca 1 mg de oxigen. În cazul cînd urme de ^{19}F totuși există în probele destinate analizei, atunci acesta se determină folosind reacția $^{19}F(n, p)^{19}O$ care, avînd ca produs oxigenul 19 cu $T_{1/2} = 27$ s, emițător gamma, se pune ușor în evidență măsurînd picurile date de fotonii de energie 0,2 și 1,37 MeV, a căror activitate se scade din activitatea totală $A_0 = A_{0\,tot.} - A_F \cdot \frac{1}{2{,}44}$

Borul, de asemenea, poate să interfereze prin reacțiile menționate, ai căror produși ^8Li — emițător β de 13 MeV și $T_{1/2} = 0{,}84$ s prin radiația de frînare interacționează direct cu cristalul de NaI(Tl) al detectorului, iar ^{11}Be — emițător β (11,5 MeV) și γ (9,3 și 4,5 MeV) produce o triplă interferență. Pentru eliminarea interferenței este necesar să se efectueze activări de probe cu conținut cunoscut de B și apoi să se aducă corecțiile necesare, știind că 12 mg de ^{11}B produce o activitate egală cu cea a 1 mg de ^{16}O.

Calculul erorilor în măsurătorile de activitate s-a făcut conform relației:

$$\frac{S_x}{N} = \sqrt{\left(\frac{s_{Nx}}{N_x}\right)^2 + \left(\frac{s_{Ns}}{N_s}\right)^2}$$

în care $S = \sqrt{N_x}$ sau $\sqrt{N_s}$; N_x, N_s = numerele de impulsuri înregistrate la măsurarea activității probei de analizat și

Tabelul 1

Reacția nucleară	Caracteristici nucleare ale nuclidului iradiat		ale radionuclidului obținut	
	x %	σ mb	$T_{1/2}$	E_γ MeV
$^{16}O(n, p)^{16}N$	99,7	10	7,4 s	6,13; 6,90; 7,11
$^{16}O(n, 2n)^{15}O$	99,7	10	118,0 s	(beta + = 1,73)
$^{54}Fe(n, \alpha)^{51}Cr$	5,8	200	27,8 d	0,33
$^{54}Fe(n, 2n)^{53}Fe$	5,8	15	8,9 min	(beta + = 2,4; 2,7) 0,38
$^{56}Fe(n, p)^{56}Mn$	91,77	110	2,6 h	3,2; 2,9; 2,7; 2,5; 2,1; 1,8
$^{57}Fe(n, p)^{57}Mn$	2,2	60	1,7 min	0,13; 0,12
$^{55}Mn(n, p)^{55}Cr$	100	10	3,5 min	(beta− = 2,85)
$^{55}Mn(n, \alpha)^{52}V$	100	35	3,8 min	1,44
$^{59}Co(n, p)^{59}Fe$	100	81	45 d	1,29; 1,10; 0,19
$^{59}Co(n, 2n)^{-58m}Co + {}^{58}Co$	100	800	9,2 h	0,025; 1,62; 0,81
		385	72 d	1,62
$^{59}Co(n, \alpha)^{56}Mn$	100	30	2,6 h	3,2; 2,93; 2,69; 2,5; 2,1; 1,8
$^{58}Ni(n, p)^{58m}Co$	67,7	10	9,2 h	0,025
^{58}Co	—	560	72 d	1,62; 0,81
$^{52}Cr(n, p)^{52}V$	83,8	100	3,8 min	1,44
$^{28}Si(n, p)^{28}Al$	92,3	360	2,3 min	1,80
$^{32}S(n, p)^{32}P$	95,1	220	14,3 d	(beta− = 1,71)
$^{31}P(n, p)^{31}Si$	100	80	2,6 h	1,26
$^{31}P(n, \alpha)^{28}Al$	100	120	2,8 min	1,86

respectiv a probei etalon; x = cantitatea de oxigen în proba analizată.

Erorile de determinare a oxigenului sînt afectate de:

— factorul de geometrie a iradierilor care introduce o eroare de cca 3,8—2,7% și depinde de precizia cu care se determină;

— factorul „eroare produsă de aparatură" care poate fi de 1,5—2%.

Spre deosebire de metoda prin topire utilizată pentru determinarea oxigenului în metale, care este limitată, **a. prin a. cu n. a** oxigenului în metale neferoase oferă posibilități mai mari, prin lărgirea gamei de matrice ce pot fi analizate În acest sens se deosebesc două tipuri de matrice:

a) matrice ce nu produc interferențe nucleare, cum de exemplu sînt cele ce conțin Bi, Zn, Co, Cd, Nb, Ta și Ti, deoarece prin iradierea lor cu neutroni de 14 MeV nu se produc radionuclizi ale căror energii să depășească pragul de 4,5 MeV care a fost ales pentru discriminarea energiilor. În tabelul 2 se arată reacțiile nucleare ce pot avea loc la iradiere cu neutroni de 14 MeV a matricelor ce nu produc interferențe nucleare;

Tabelul

Reacția nucleară	Caracteristici nucleare ale nuclidului iradiat		ale radionuclidului obținut	
	x %	σ mb	$T_{1/2}$	E_γ MeV
$^{209}Bi(n, p)^{209}Pb$	100	1	3,2 h	(beta− = 0,63)
$^{209}Bi(n, \alpha)^{206}Tl$	100	1	4,2 min	(beta− = 1,51)
$^{64}Zn(n, p)^{64}Cu$	48,9	350	12,8 h	1,34
$^{64}Zn(n, 2n)^{63}Zn$	48,9	180	3,8 min	2,6; 1,9; 0,97
$^{66}Zn(n, p)^{66}Cu$	27,8	80	5,1 min	1,04
$^{68}Zn(n, p)^{68}Cu$	18,6	25	32 s	(beta− = 3,0)
$^{93}Nb(n, \alpha)^{90g}Y$	100	9	64 h	(beta− = 2,26)
$^{93}Nb(n, 2n)^{92}Nb$	100	500	13 h	1,84; 0,93
$^{181}Ta(n, p)^{181}Hf$	99,9	2,5	46 d	0,61; 0,48; 0,14
$^{181}Ta(n, 2n)^{180m}Ta$	99,9	1100	8,1 h	0,11
$^{114}Cd(n, p)^{114}Ag$	28,9	—	2 min	0,5
$^{114}Cd(n, \alpha)^{111g}Pd$	28,9	0,51	22 min	0,34; 0,21
$^{112}Cd(n, 2n)^{111m}Cd$	24,07	—	48,6 min	0,25; 0,15
$^{110}Cd(n, p)^{110}Ag$	12,4	24	24 s	0,94
$^{59}Co(n, p)^{59}Fe$	100	81	45 d	1,29; 1,10; 0,19
$^{59}Co(n, \alpha)^{56}Mn$	100	30	2,6 h	3,20; 2,93; 2,69; 2,56; 1,80
$^{48}Ti(n, p)^{48}Sc$	73,5	60	44 h	1,33; 1,05; 0,98
$^{47}Ti(n, p)^{47}Sc$	7,7	200	3,43 d	0,18
$^{49}Ti(n, p)^{49}Sc$	5,5	55	57 min	1,70

Tabelul 3

Reacția nucleară	Caracteristici nucleare			
	ale nuclidului iradiat		ale radionuclidului obținut	
	x%	σ mb	$T_{1/2}$	E_γ MeV
$^{208}Pb(n, p)^{208}Tl$	53,2	0,96	3,1 min	2,61; 0,86; 0,58; 0,51
$^{208}Pb(n, \alpha)^{205}Hg$	53,2	1,58	5,5 min	(beta− = 1,60)
$^{207}Pb(n, p)^{207}Tl$	22,6	4,8	4,8 min	(beta− = 1,44)
$^{90}Zr(n, 2n)^{89m}Zr$	31,5	80	4,4 min	0,59
^{89}Zr		700	79 h	0,91
$^{94}Zr(n, p)^{94}Y$	17,4	10	16,5 min	0,92
$^{94}Zr(n, \alpha)^{91}Sr$	17,4	5	9,7 h	1,41; 1,02; 0,93
$^{91}Zr(n, p)^{91m}Y$	11,2	17	50 min	0,55
^{91}Y		180	58,8 d	1,21
$^{63}Cu(n, 2n)^{62}Cu$	69,1	500	9,9 min	(beta+ = 2,91)
$^{65}Cu(n, p)^{65}Ni$	30,9	30	2,6 h	1,49; 1,12; 0,37
$^{65}Cu(n, \alpha)^{62g}Co$	30,9	7,5	14 min	2,5; 2,0; 1,70; 1,5; 1,71
$^{65}Cu(n, 2n)^{64}Cu$	30,9	1000	12 h	1,34
$^{27}Al(n, p)^{27}Mg$	100	60	9,5 min	1,02; 0,84; 0,17
$^{27}Al(n, 2n)^{26m}Al$	100	60	6,6 min	(beta+ = 3,20)

b) matrice ce produc interferențe nucleare și care conțin Pb, Zr, Cu și Al. Reacțiile nucleare posibile la iradierea cu neutroni de 14 MeV se arată în tabelul 3.

Avînd în vedere că unii radionuclizi ce rezultă din reacțiile nucleare arătate în tabelele 2 și 3 au secțiuni eficace de formare mici, este necesar ca intensitatea fascicolului să fie ridicată la 600—900 μa. În aceste cazuri, la o iradiere de 5 s, pentru mulți radionuclizi se atinge limita de saturație. Lăsînd 10 s timp de dezintegrare, activitatea radionuclizilor ^{207m} Pb și ^{90m}Zr ($T_{1/2} \sim 0{,}8$ s), care reprezintă principala componentă în producerea interferențelor nucleare, se reduce complet, putînd astfel determina nestingherit activitatea ^{16}N.

Computerizarea analizei prin activare. În analiza nedistructivă prin activare cu neutroni, înregistrarea spectrelor gamma și interpretarea lor, actualmente folosind tehnici avansate, se poate realiza prin computerizare. În acest fel se obține o creștere a eficienței aparaturii nucleare, permițînd a se determina în același timp un număr mai mare de elemente și cu precizie mai bună, reducînd astfel prețul de cost al analizelor per elemente. La concentrații chimice foarte mici (urme) ale elementelor în probele de analizat, prin tehnica automatizată de separare radiochimică, combinată cu înregistrarea și interpretarea spectrelor gamma pe bază de computer, determinările se fac de obicei cu erori cuprinse între 10 și 15% care se consideră destul de acceptabile. Un asemenea sistem automatizat și computerizat trebuie să îndeplinească următoarele cerințe:

— o preparare și manipulare redusă a probelor de analizat și a celor etalon;

— efectuarea de măsurători și analize continue pe durata de 24 ore pe zi, fără intervenție manuală sau acestea se vor face numai în cazuri necesare, de scurtă durată;

— o prelucrare avansată a datelor înregistrate în scopul identificării radionuclizilor analizați.

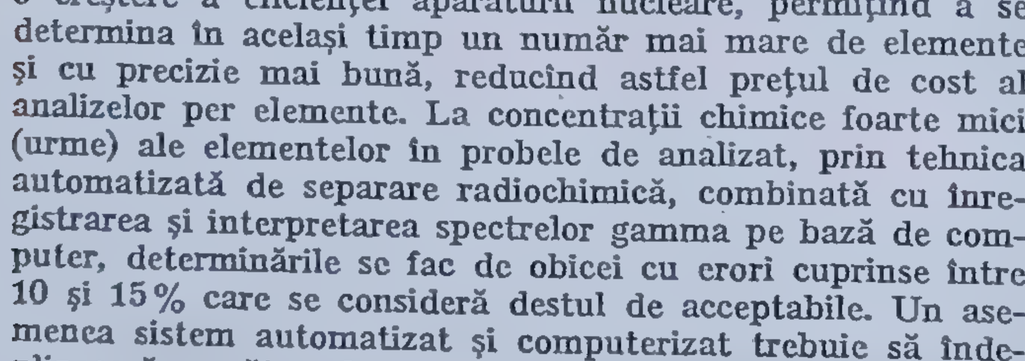


Fig. 1

Un asemenea sistem este arătat în schema bloc fig. 1 și poate efectua 2500 de analize pe an, ocupînd un singur analist, și care are următoarele componente:

1. schimbătorul automat de probe;
2. controlul pentru schimbătorul de probe;
3. computerul și interconexiunile;
4. ADC (*Analog Digital Converter*)
5. stabilizator de picuri;
6. amplificator principal;
7. preamplificator;
8. detector Ge(Li);
9. generator de impulsuri.

În ceea ce privește partea de etalonare se utilizează un singur radionuclid, drept etalon fiind selectat pentru acest scop zincul radioactiv. Pentru analiza unor radionuclizi de viață medie și scurtă se utilizează ca etalon radioactiv ^{69m} Zn ($T_{1/2} = 13{,}7$ h și $E_\gamma = 438{,}8$ keV), iar pentru cei cu viață lungă ^{65}Zn ($T_{1/2} = 243{,}7$ d și $E_\sigma = 1115{,}5$ keV).

Determinarea unei concentrații a unui radionuclid în acest caz se efectuează cu ajutorul formulei:

$$C_{xy} = \frac{\psi_x \, e^{\lambda x \, t_y} (1 - e^{\lambda s T}) \, A_{xy} \, \varepsilon_s \, G_s}{I_x \, e^{\lambda s t_s} (1 - e^{-\lambda x T}) \, A_s \, \varepsilon_x \, G_y},$$

$$I_x = \frac{\gamma_x}{\Sigma \gamma_x} \; ; \; \psi_x = \frac{\theta_s \, \hat{\sigma}_s \, \gamma_s \, M_x}{\theta_x \, \hat{\sigma}_x \, \Sigma \, \gamma_x M_s} \quad \text{în care}$$

x, y, s — reprezintă indicii pentru: element, probă și etalon;
A — activitatea fotopicului în impulsuri/min (viteza de numărare);
G — greutatea (probei sau etalonului);
M — greutatea atomică;
λ — constanta de dezintegrare;
ε — eficiența de numărare;
T — timpul de iradiere;
t — perioada de înjumătățire;
θ — abundența izotopică pentru izotopul stabil;
σ — secțiunea efectivă de activare pentru poziția dată la iradierea cu neutroni;
γ — abundența radiației gamma selectate.

Valorile funcției ψ_x depind numai de spectrul de neutroni pentru o geometrie de iradiere fixată și acestea au fost determinate experimental pentru o serie largă de radionuclizi. În cazul cînd un radionuclid analizat are mai multe radiații gamma proeminente, se efectuează o mediere a funcției

ψ_x și se fac, de asemenea, corecții de la caz la caz. Pentru cazurile cînd este necesar să se treacă de la un etalon la altul (de la ^{65}Zn la ^{69m}Zn) funcția ψ_x se determină astfel:

$$(\psi_x)^{69m}\mathrm{Zn} = \frac{(\psi_x)^{65}\mathrm{Zn} \cdot I_{438{,}8\ \mathrm{KeV}}}{(\psi^{69m}\mathrm{Zn})^{65}\mathrm{Zn}}$$

Sistemul de numărare a activității și de analiză a spectrelor are următoarele caracteristici principale: detectorul de Ge(Li) utilizat are o rezoluție de 3 KeV pentru ^{60}Co și o eficiență de 7% în comparație cu cea a cristalului de NaI(Tl). Semnalele de la detector, precum și cele de la generatorul de impulsuri alimentează un preamplificator de unde sînt transmise într-un amplificator și pe urmă într-un convertizor analog digital, cuplat direct cu un computer PDP. Corecțiile zero și cele de scală se fac cu ajutorul unui stabilizator de picuri duble, folosind pentru corecția zero picul de 84 KeV al ^{170}Tm.

Programul pentru computer cuprinde analiza completă, fiind scris pe benzi magnetice cu 9 piste al cărei conținut este apoi imprimat de un printer liniar, care prevede:

a) calcularea coeficienților de gradul 3 polinomiali, pentru calibrarea energiei, după analiza spectrului gamma al unui amestec de surse etalon;

b) detectarea picurilor posibile din spectru, estimarea parametrilor lui;

c) determinarea valorilor optime ale picului prin construirea unei gaussiene în regiunea picului, după ce s-a scăzut fondul;

d) identificarea radionuclizilor corespunzători energiei picului (picurilor) din spectru și calcularea concentrației lui (radioactive și chimice). În acest scop, în memoria calculatorului s-au introdus parametrii spectrelor gamma sub formă de catalog pentru un număr foarte mare de radionuclizi, avînd funcțiile ψ determinate experimental.

Precizia analizelor de rutină efectuate conform acestui sistem computerizat este 85—95%, iar timpul necesar unei analize, după iradierea cu neutroni, este 1—30 minute, funcție de activitatea probelor iradiate, care este arătat de computer. Interpretarea spectrului gamma și identificarea unui radionuclid se realizează în 1—1,5 minute.

ANALIZĂ SPECTRALĂ, studiul proprietăților substanțelor chimice și stabilirea compoziției chimice a unor amestecuri de substanțe pe baza analizei radiațiilor electromagnetice emise sau absorbite de acestea.

Din punct de vedere experimental, prin *spectru* al unei substanțe (sau al unui amestec de substanțe) se înțelege orice reprezentare grafică a funcției $I(\nu)$ — care descrie dependența intensității radiației emise sau absorbite — de către substanța în cauză, de frecvența acesteia. Explicarea spectrelor experimentale este posibilă numai cu ajutorul formalismului mecanicii cuantice. Conform teoriei atomo-moleculare, orice substanță este alcătuită din atomi și molecule. Dacă acestea din urmă sînt suficient de bine individualizate (ca în gaze sau în soluțiile diluate), atunci spectrele substanțelor respective se pot explica folosind hamiltonienii moleculelor sau atomilor individuali.

Fie H_0 hamiltonianul (operatorul energiei) unei molecule ideal izolate. Evoluția în timp a oricărei stări (funcția de undă) a acestei molecule, $\psi(x, t)$ este descrisă de ecuația temporală a lui Schrödinger.

$$ih\frac{\partial\psi}{\partial t} = H_0\psi$$

unde h este constanta lui Planck împărțită la 2π iar i unitatea imaginară. Dacă o soluție ψ' a ecuației de mai sus satisface condiția

$$H_0\Psi' = E\Psi'$$

atunci starea ψ' se numește staționară, deoarece $|\psi'|^2$ nu se modifică în timp. Ea se mai numește stare proprie a lui H_0 iar E' — valoarea proprie corespunzătoare. Mulțimea tuturor valorilor proprii ale lui H_0 constituie așa-numitul spectru energetic discret al operatorului H_0 (sau al moleculei descrise de spectrul H_0). Spectrul operatorului H_0 și funcțiile sale proprii sînt obiectele matematice de bază pentru explicarea spectrului experimental.

Se presupune că inițial molecula se află în starea sa fundamentală, ψ_0 (starea staționară cu cea mai joasă energie). Dacă molecula este perturbată (de exemplu cu o radiație electromagnetică), atunci ea nu mai este descrisă de hamiltonianul H_0, ci de un hamiltonian H care, în afară de H_0, mai conține partea corespunzătoare perturbației. În cazul excitării cu unde electromagnetice, această perturbație depinde de timp. Molecula perturbată este descrisă de o stare dependentă de timp, $\psi(t)$ (soluție a ecuației Schrödinger cu hamiltonian H), care poate fi dezvoltată într-o serie de tipul

$$\psi(t) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i(t)\,\psi_i,$$

unde ψ_i sînt funcții proprii ale lui H_0. Numărul pozitiv $|c_i(t)|$ reprezintă probabilitatea ca sistemul perturbat să se afle la momentul t în starea ψ_i, sau, cum se spune de obicei, să sufere o tranziție $\psi_0 \to \psi_i$ în intervalul de timp $[0, t]$. Se poate arăta că tranziția $\psi_0 \to \psi_i$ are loc cu probabilitate mare dacă frecvența ν a radiației electromagnetice incidente satisface condiția $h\nu = E_i - E_0$ (E_i este valoarea proprie a lui H_0 corespunzătoare funcției proprii ψ_i). Pe de altă parte $|c_i(t)|^2 \sim |\Psi_i^{1*}(x)\,(H - H_0)\,\Psi_0'(x)dx|^2$, unde Ψ_i' reprezintă partea independentă de timp a funcției Ψ_i. Integrala din modul exprimă dependența probabilității de tranziție, de proprietățile moleculei neperturbate și de natura perturbației. Ea permite stabilirea caracterului permis sau interzis al tranziției (regulile de selecție).

Rezultă că pentru a analiza spectrul experimental al unei substanțe oarecare este necesar să rezolvăm ecuația staționară a lui Schrödinger

$$H_0\Psi = E\Psi$$

unde H_0 este hamiltonianul moleculei caracteristice substanței respective.

Rezolvarea acestei ecuații nu este posibilă decît pentru cîteva cazuri extrem de simple. De aceea se recurge la diferite aproximații. Pentru spectroscopia experimentală cea mai importantă este reprezentarea aproximativă a hamiltonianului sub forma:

$$H_0 = H_{\mathrm{cm}} + H_{\mathrm{el}} + H_{\mathrm{v}} + H_{\mathrm{rot}} + H_{\mathrm{spin}}$$

unde hamiltonienii din membrul drept corespund respectiv mișcării centrului de masă al moleculei, mișcării electronilor, mișcării relative a nucleelor (vibrațiile), rotației moleculei „ca întreg" și mișcării de spin. Riguros se separă numai mișcarea centrului de masă care, de fapt nu interesează în analiza spectrelor experimentale. Celelalte mișcări, numite de obicei interne, se influențează reciproc mai mult sau mai puțin. Avînd în vedere reprezentarea sumă a hamiltonianului, se poate vorbi de tranziții electronice, vibraționale, rotaționale, de spin. Energiile necesare producerii acestor tranziții scad de la stînga la dreapta. Este astfel evident că, dacă are loc o tranziție electronică, ea este în general însoțită de tranziții vibraționale etc.

Rezultă deci că spectrele experimentale conțin informații despre structura moleculelor și compoziția chimică a sistemelor studiate.

Există foarte multe metode de obținere a spectrelor experimentale, care pot fi enumerate pe scurt.

I. *Spectroscopia de emisie*
Se bazează în principiu pe excitarea sistemelor atomice şi moleculare, după care se înregistrează intensitatea radiaţiei electromagnetice emise datorită tranziţiilor atomilor şi moleculelor pe stări cu energie mai joasă.
1. *Emisie atomică*
a) Excitarea se face în arc electric. Se obţin spectrele de emisie ale atomilor şi ionilor care compun probele. Informaţiile care se pot obţine din asemenea spectre se referă la probabilităţile de tranziţie, interacţiile interatomice, ion-atom, ion-ion etc. Metoda este curent folosită în analiza chimică calitativă şi în cea cantitativă.
b) Dacă sistemele atomice se excită optic (adică prin iluminare), se obţin aşa-numitele spectre de fluorescenţă atomică. Fluorescenţa atomică constituie o metodă de analiză chimică cantitativă extrem de sensibilă.
2. *Emisie moleculară (fluorescenţă)*
Sistemele moleculare se excită optic cu surse convenţionale sau laser. Din spectrele de fluorescenţă (care acoperă domeniul ultraviolet (UV), vizibil (V) şi infraroşu (IR)) se pot obţine informaţii structurale, despre interacţiile intra- şi intermoleculare (transfer de sarcină, efect de solvent, interacţii de schimb spin-spin, interacţii vibronice). Furnizează metode de analiză cantitativă foarte sensibile.

II. *Spectroscopia de absorbţie*
În toate metodele din această categorie se trimit prin probă radiaţii electromagnetice — de obicei monocromatice — şi se urmăreşte intensitatea radiaţiei transmise.
1. *Absorbţia atomică.* Asupra probei se trimite radiaţie monocromatică specifică elementului pe care dorim să-l analizăm. Se foloseşte în special în analiza cantitativă.
2. *Absorbţia moleculară.*
După lungimea de undă a radiaţiei transmise prin probă distingem categoriile care urmează:
a) *Absorbţia în infraroşu* mediu şi îndepărtat (IR). Se excită tranziţii vibraţionale şi rotaţionale. Se obţin informaţii despre natura legăturii chimice, configuraţia geometrică, efecte de solvent etc. Este utilizată pentru concentraţii >5% ale substanţei studiate în probă.
b) *Spectrofotometrie* (V, UV). Se excită tranziţii electronice. Informaţiile care se obţin sînt în general aceleaşi ca la spectroscopia IR.
c) *Spectroscopia RES* (rezonanţă electronică de spin). Sistemul este supus acţiunii unui cîmp magnetic care provoacă scindarea subnivelelor de spin electronic al stării fundamentale. Se iradiază cu radiaţii din domeniul microundelor. Se obţin informaţii privind densităţile de sarcină pentru electronii neîmperecheaţi, asupra interacţiilor intramoleculare, proprietăţilor donoare şi acceptoare etc.
d) *Spectroscopia RMN* (rezonanţă magnetică nucleară). Se provoacă tranziţii între subnivelele de spin nuclear, scindate în cîmp magnetic, folosind radiaţii electromagnetice din domeniul undelor radio. Se foloseşte în special în chimia organică pentru evidenţierea protonilor, carbonului sau a altor nuclee cu spin diferit de zero.
e) *Spectroscopia ENDOR (Electronuclear Double Resonance).* Este o metodă care „combină" metodele RES şi RMN. Sistemul aflat în cîmp magnetic absoarbe simultan unde radio şi microunde. Se foloseşte pentru studiul interacţiilor hiperfine (spin nuclear — spin electronic).
f) *ODMR (Optical Detection of Magnetic Resonance).* Sistemul aflat în cîmp magnetic se excită optic, provocîndu-se tranziţii electronice. În acelaşi timp, prin absorbţie de microunde, se produc tranziţii între subnivelele de spin electronic ale stării electronice excitate. Se observă efectul tranziţiilor de spin în spectrul electronic de absorbţie sau de fluorescenţă.
g) *Spectroscopia Raman.* Are la bază împrăştierea neelastică a fotonilor. Pierderea sau cîştigul de energie al fotonilor este funcţie liniară sau neliniară de diferenţa de energie între două nivele vibraţionale sau rotaţionale. În general oferă aceleaşi informaţii ca spectroscopia IR.

Bibl.: Agîrbiceanu, I., Popescu, I.M., *Metode optice ale spectroscopiei hertziene,* Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1970.

ANALIZĂ VOLUMETRICĂ, grupă de metode cantitative care determină o specie chimică (ion sau moleculă) prin măsurarea exactă a unui volum de soluţie care conţine reactivul de titrare în cantitate echivalentă cantităţii speciei determinate. Reactivul, adăugat în soluţia de analizat, transformă chimic, cantitativ, specia analizată.
În funcţie de tipul reacţiei de transformare a speciei chimice analizate, metodele volumetrice de analiză se împart în: metode bazate pe reacţii de neutralizare, de oxidoreducere, de complexare şi de precipitare. Deoarece toate aceste reacţii sînt de tipul general „donor-acceptor", echilibrul de bază într-o metodă volumetrică poate fi scris sub forma:

$$\text{Donor}_1 + \text{Acceptor}_2 \rightleftarrows \text{Acceptor}_1 + \text{Donor}_2$$

Dacă se determină donorul$_1$, reactivul de titrare este acceptorul$_2$, sau invers. Fiecare specie chimică angajată în reacţia de titrare se transformă în conjugatul său. În funcţie de natura speciei titrate, echilibrul general poate lua formele:

$$\text{Acid}_1 + \text{Bază}_2 \rightleftarrows \text{Bază}_1 + \text{Acid}_2 \text{ (transfer de protoni)}$$

$$\text{Reducător}_1 + \text{Oxidant}_2 \rightleftarrows \text{Oxidant}_1 + \text{Reducător}_2 \text{ (transfer de electroni)}$$

$$M^{n+}(HOH)_m + Y^{n-} \rightleftarrows MY + m\text{HOH} \text{ (transfer de ion sau molecule, complexare)}$$

$$M^{n+}(HOH)_m + Y^{n-} \rightleftarrows MY + m\text{HOH} \text{ (transfer de ioni sau molecule, precipitare)}$$

În toate cazurile, echilibrul trebuie să fie puternic deplasat spre dreapta, reacţia de titrare trebuie deci să fie practic cantitativă. O reacţie de titrare se consideră practic cantitativă dacă transformarea chimică a speciei titrate se face cel puţin în proporţie de 99,9%. Deoarece constanta de echilibru a unei reacţii de titrare este:

$$K = \frac{[\text{Acceptor}_1][\text{Donor}_2]}{[\text{Donor}_1][\text{Acceptor}_2]} = \frac{K_1}{K_2}$$

Condiţia de transformare în proporţie de 99,9% se realizează atunci cînd raportul constantelor de echilibru ale celor două cupluri implicate în reacţia de titrare are valoarea:

$$\frac{K_1}{K_2} \geqslant 10^6$$

Acest raport reprezintă condiţia de alegere a reactivului de titrare care se face deci în funcţie de valorile constantelor de echilibru K_1 şi K_2. Dacă se îndeplineşte această condiţie, raportul de transformare al speciei titrate, la echivalenţă, este:

$$\frac{[\text{Acceptor}_1]}{[\text{Donor}_1]} = \sqrt{10^6} = 10^3$$

şi, deci, abstracţie făcînd de alte surse de erori în analiza volumetrică, precizia determinării va fi de 1‰.

Principiul operațional în a. v. se bazează pe legea echivalenței:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

în care, V_1 este volumul soluției titrate;
V_2 – volumul de echivalență al soluției de reactiv de titrare;
C_1 și C_2 — concentrațiile celor două soluții.

Cunoscînd concentrația soluției reactivului de titrare, C_2' și măsurînd *volumul de echivalență* al acestei soluții, V_2, se calculează concentrația necunoscută:

$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1}$$

În practică, pentru a evita cunoașterea volumului V_1 a soluției titrate, și deci pentru a simplifica calculul final al rezultatului în analizele de serie, se folosesc soluții de reactiv de titrare, cu titrul cunoscut. *Titrul* unei soluții (T) reprezintă cantitatea reactivului de titrare exprimată în grame, conținută într-un cm³ din această soluție. Cantitatea din reactivul de titrare necesară transformării cantitative a speciei determinate va fi deci TV_2 grame. Această cantitate este echivalentă cantității speciei determinate în analiză. Pentru calculul rezultatului analizei trebuie ținut seama de stoechiometria reacției de titrare. Astfel, pentru reacția de titrare:

$$nD_1 + mA_2 \rightleftarrows nA_1 + mD_2$$

cantitatea din specia D_1, titrată cu un volum de echivalență V_e din soluția de reactiv de titrare A_2 având titrul T_{A_2}, va fi:

$$\frac{V_e \cdot T_{A_2} \cdot nM_{D_1}}{mM_{A_2}} \text{ [grame]}$$

în care M_{D_1} și M_{A_2} sînt masele moleculare ale speciei titrate și, respectiv, reactivului de titrare. Titrînd, de exemplu, o soluție de HCl cu un volum $V_e = 20$ cm³ de soluție NaOH cu $T = 0{,}004328$, cantitatea de acid clorhidric titrat va fi de:

$$G = \frac{20 \cdot 4{,}328 \cdot 10^{-3} \cdot 39{,}99717}{36{,}46097} = 0{,}09627 \text{ g}$$

În practica curentă de laborator se folosesc soluții a căror concentrație este exprimată în mol $\cdot l^{-1}$ (concentrații molare). Soluțiile cu molaritate exactă se prepară foarte greu și din această cauză se apelează la noțiunea de *factor*. Factorul (F) reprezintă raportul dintre titrul real și titrul teoretic (titrul pe care l-ar avea soluția dacă ar fi preparată la o molaritate exactă):

$$F = \frac{T_{real}}{T_{teoretic}}$$

Factorul F permite transformarea volumului de echivalență măsurat într-o titrare efectuată cu o soluție cu titru oarecare, în valoarea volumului care s-ar fi folosit cu o soluție de titru teoretic (molaritate exactă). Astfel, presupunînd o soluție de NaOH cu titrul $T = 0{,}004328$, deci puțin mai concentrată decît 0,1 mol $\cdot l^{-1}$,

$$F = \frac{4{,}328 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-3}} = 1{,}0820$$

Folosind deci într-o titrare a unui acid, un volum de soluție de NaOH, cu $T = 4{,}328 \cdot 10^{-3}$ de 20 cm³, acestui volum îi va corespunde un volum de echivalență de soluție exact 0,1 mol $\cdot l^{-1}$, de:

$$V_e = 20 \cdot 1{,}0820 = 21{,}64 \text{ cm}^3$$

Cantitatea de acid titrată, existentă în proba supusă analizei va fi deci echivalentă cantității de NaOH conținută în 21,64 cm³ soluție de NaOH de concentrație exact 0,1 mol $\cdot l^{-1}$. Cantitatea speciei titrate se poate calcula cu relația:

$$G = \frac{10^{-n} \cdot F \cdot V_e \cdot M_A}{1000} \text{ [grame]}$$

în care: 10^{-n} reprezintă molaritatea soluției cu care se titrează;
F — factorul aceleiași soluții;
V_e — volumul de echivalență măsurat în titrare;
M_A — masa moleculară a speciei titrate.

În operația de titrare, soluția de reactiv se adaugă soluției de analizat, folosindu-se în acest scop biureta, care permite și măsurarea volumului adăugat. Determinarea corectă a volumului de echivalență depinde de precizia cu care se apreciază momentul final al titrării și de asemenea de erorile care se fac la măsurarea volumului de soluție cu biureta. *Momentul final al titrării* este momentul cînd din biuretă s-a scos volumul de soluție de reactiv care asigură transformarea cantitativă a speciei titrate. *Momentul final al titrării* trebuie să corespundă deci momentului echivalenței sau *punctului de echivalență* pe curba de titrare. Din punct de vedere al metodei prin care se determină punctul de echivalență, metodele volumetrice se împart în:

— metode chimice de titrare (titrarea chimică)
— metode instrumentale de titrare (titrarea instrumentală)

În *metodele chimice de titrare* punctul de echivalență și deci momentul final al titrării se apreciază cu ajutorul indicatorilor. *Indicatorii* sînt substanțe care, reacționînd cu una din speciile chimice implicate în reacția de titrare, se transformă progresiv pe parcursul titrării, schimbîndu-și astfel o proprietate fizică caracteristică (de exemplu culoarea) care, putînd fi observată vizual, permite indicarea punctului de echivalență.
(V. *Indicatori de pH; Indicatori redox; Indicatori metalocromici*). Deoarece indicatorii nu își schimbă instantaneu proprietatea urmărită, ci această schimbare are loc într-un domeniu de concentrații, denumit „domeniul de viraj", determinarea punctului de echivalență nu se face exact.
Dacă se titrează un donor oarecare, indicatorul trebuie să fie un acceptor al particulei pe care o poate ceda donorul sau invers. De exemplu, dacă se titrează un acid, indicatorul trebuie să fie o bază sau dacă se titrează un oxidant indicatorul trebuie să fie un reducător. Reacția chimică pe baza căreia se transformă indicatorul pe parcursul titrării unui donor este:

$$A_{Ind} \rightleftarrows D_{Ind} - \pi$$

π putînd fi proton, electron, ion sau moleculă. Reacția de transformare a indicatorului este controlată de constanta de echilibru a indicatorului:

$$K_{Ind} = \frac{[A_{Ind}][\pi]}{[D_{Ind}]}$$

La o concentrație a particulei caracteristice π egală cu K_{Ind}, $[D_{Ind}] = [A_{Ind}]$ și deci indicatorul s-a transformat în proporție de 50%. Intervalul de viraj al unui indicator are deci o extindere simetrică în raport cu momentul titrării la care $[\pi] = K_{Ind}$ sau $-\lg[\pi] = p\pi = pK_{Ind}$.
Deoarece sesizarea schimbării proprietății caracteristice indicatorului se face cel mai ușor în momentul $p\pi = pK_{Ind}$,

deci la jumătatea intervalului de viraj, este cel mai probabil ca în acest moment să se oprească titrarea. Indicatorul permite astfel ca titrarea să se oprească la un moment final relativ care corespunde la o valoare $p\pi$ egală cu *exponentul indicatorului*, pK_{Ind}. Este necesar astfel ca indicatorul ideal pentru o titrare să aibă exponentul pK_{Ind} egal cu valoarea $p\pi$ de echivalență, pentru reacția de titrare, $(p\pi)_e$, deci:

$$pK_{Ind} = (p\pi)_e$$

Valoarea $(p\pi)_e$ diferă de la o titrare la alta, în funcție de natura speciei analizate și de concentrația acesteia în probă. Datorită acestui fapt și a numărului limitat de indicatori, condiția ideală de alegere a indicatorului nu poate fi îndeplinită decît în foarte puține cazuri.

Dacă la titrarea unui donor, indicatorul folosit are $pK_{Ind} < (p\pi)_e$, titrarea se oprește înainte de echivalență și rezultatul final al analizei se va calcula cu o eroare negativă. Dacă la aceeași titrare, indicatorul are $pK_{Ind} > (p\pi)_e$, titrarea se oprește după echivalență și rezultatul se va calcula cu o eroare pozitivă. Cînd se titrează un acceptor folosind indicator cu $pK_{Ind} < (p\pi)_e$ sau $pK_{Ind} > (p\pi)_e$, eroarea este pozitivă în primul caz și negativă în cel de al doilea caz. Erorile datorate virării indicatorului înainte sau după echivalență se denumesc *erori de titrare*.

Indicatorii, fiind ei înșiși acceptori sau donori ai particulei caracteristice (proton, electron, ion sau moleculă) tipului de titrare, consumă pentru transformarea lor chimică o cantitate din reactivul de titrare, introducînd în analiză o *eroare de transformare a indicatorului*, totdeauna negativă. Din această cauză este necesar ca indicatorul să se introducă în soluția de analizat într-o concentrație mult mai mică decît concentrația speciei analizate. Eroarea de transformare a indicatorului se exprimă în procente, prin:

$$e\% = \frac{C_{Ind}}{C}\,100$$

în care C_{Ind} și C reprezintă concentrația indicatorului și respectiv a speciei analizate în soluția titrată.

În *metodele instrumentale de titrare*, punctul de echivalență și deci momentul final al titrării se apreciază prin interpretarea curbei de titrare care se obține determinînd variația pe parcursul titrării a unei proprietăți a soluției dependente de concentrația uneia din speciile chimice implicate în reacția de titrare. Proprietățile astfel urmărite sînt diverse (*p*H, potențial redox, *p*X, conductibilitate electrică, curent de difuzie etc.) și se măsoară cu instrumente adecvate, pe parcursul titrării, fie din aproape în aproape, fie în mod continuu, automat. Proprietatea urmărită trebuie să prezinte o variație bruscă în jurul punctului de echivalență, acest fapt permițînd determinarea momentului final al titrării și implicit a volumului de echivalență (v. *Titrarea instrumentală*).

Atît în metodele chimice cît și în metodele instrumentale de analiză, precizia finală a rezultatului analizei depinde și de erorile care se fac la măsurarea volumului de soluție a reactivului de titrare cu biureta.

Pentru măsurarea exactă a volumelor de soluție cu biureta, trebuie să se țină seama de următoarele erori posibile.

Eroarea de picătură, datorată ultimei picături adăugate din biuretă și care se dovedește a fi condus la depășirea punctului de echivalență. Neputîndu-se ști cît la sută din volumul acestei ultime picături a constituit un exces de soluție peste echivalență, eroarea de picătură se calculează la valoarea sa maximă, cu relația:

$$p\% = \frac{p}{V}\,100$$

în care v și V reprezintă volumul unei picături (specific biuretei) și respectiv volumul total de soluție măsurat. Trebuie să se evite titrarea cu volume mici de soluție.

Eroarea de curgere, datorată aderării unui volum de soluție pe peretele biuretei, îndeosebi în cazul titrării la o viteză mare de curgere a soluției din biuretă. Volumul de soluție care aderă pe peretele biuretei și care coboară cu o viteză mai mică este funcție de suprafața de contact (S) între soluție și peretele biuretei. Această suprafață este la rîndul său funcție de volumul (V) măsurat de soluție și de diametrul biuretei (d).

$$S = \frac{4V}{d}$$

Trebuie să se evite folosirea biuretelor cu diametrul prea mic.

Eroarea de citire, datorată atît posibilității limitate a ochiului de a aprecia înălțimea exactă a coloanei de lichid din biuretă, cît și citirii incorecte. Se poate aprecia și deci citi înălțimea coloanei de lichid în biuretă cu o incertitudine de $\pm 0{,}25$ mm. De asemenea citirea nivelului soluției, privind de deasupra sau de dedesubtul înălțimei coloanei de lichid din biuretă, conduce la observarea meniscului deasupra sau dedesubtul diviziunii corecte de pe biuretă. Trebuie să se evite folosirea biuretelor cu diametrul prea mare. Eroarea de curgere și eroarea de citire, depinzînd invers proporțional de diametrul biuretei, se pot compensa reciproc, la o valoare corespunzătoare a diametrului care este de ~ 10 mm.

Eroarea de temperatură, datorată dilatării sau a contractării cu coeficienți diferiți a soluției și a sticlei din care este confecționată biureta. Biureta fiind calibrată la o temperatură dată (de obicei la 20°C), folosirea sa la temperaturi mai mici sau mai mari în raport cu temperatura de calibrare poate conduce la erori în măsurarea volumului. Volumul V_t, măsurat la o temperatură t diferită de temperatura de calibrare de 20°C, se poate corecta pe baza relației:

$$V_t = V_{20}\,\frac{1 + \alpha(t - 20°C)}{1 + \alpha'(t - 20°C)}$$

în care α și α' reprezintă coeficientul de dilatare al sticlei, respectiv al soluției.

În ultimii ani a căpătat o extindere deosebită *metoda coulometrică de titrare*, în care reactivul de titrare este generat direct în soluția analizată pe cale electrochimică. Cantitatea de reactiv generată este calculată din numărul de coulombi consumați folosind legile lui Faraday sub forma:

$$\frac{W_A}{M_A} = \frac{Q}{96\,487}$$

în care W_A și M_A reprezintă cantitatea, respectiv masa echivalentă a speciei generate A, iar Q, numărul de coulombi. *Sin.* titrimetrie, volumetrie. V. și *Titrarea instrumentală*.

Bibl.: Liteanu, C., *Chimie analitică cantitativă. Volumetria*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969; Luca, C., *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Inst. Politehnic București, 1980.

ANALOGIE, asemănare, similitudine între două sau mai multe procese, fenomene, sisteme. Multe fenomene naturale și printre ele principalele fenomene care constituie obiectul de studiu al ingineriei chimice: transferul de moment, de căldură, de substanță sînt fundamental înrudite, așa cum o dovedesc pe de o parte elementele fizice constitutive, pe de altă parte aparatul matematic însoțitor al fiecărui fenomen de transfer. Pentru a face posibil transportul între

diferite zone ale unui sistem considerat închis este necesar și suficient să existe următoarele elemente :

- proprietatea transportată (căldură, masă, cantitatea de mișcare sau momentul), în general intensivă ;
- purtători sau transportori (agregate moleculare, molecule și atomi individuali, ioni, electroni, fotoni) ;
- diferența de potențial (transferul este posibil între niveluri diferite ale cantității de proprietate transportată, în sensul creșterii entropiei sistemului închis considerat ; diferența de tensiune în cazul transportului electricității, de presiune pentru transportul hidraulic, de viteză pentru transportul momentului, de temperatură pentru transferul căldurii, de concentrație pentru transferul de masă, funcționează drept cauze imediate, forțe motoare ale transportului în fiecare caz) ;
- traseul urmat de purtătorii de transport este dedus din necesitatea minimizării energiei cheltuite de acești transportori și urmează linia de pantă maximă a cîmpului de potențial ;
- mediul în care are loc transferul influențează, prin proprietățile sale, natura și viteza acestuia (legile lui Newton, Fourier, Fick corelează fluxul proprietății transportate cu gradientul cîmpului de potențial și o caracteristică a mediului : viscozitatea, conductivitatea termică, coeficientul de difuzie). Se detaliază în continuare modurile de transport ale unei proprietăți intensive subliniind că limitele dintre ele nu sînt nete și că, în realitate, ele se suprapun. Transportul radiant e caracterizat de traiectoria rectilinie a purtătorilor între sursă și destinație (fotoni, gaze în domeniul Knudsen). Transportul difuzional are loc prin purtători de tip molecular care urmează o traiectorie aleatoare în direcția generală a diferenței de potențial. Transportul convectiv, întotdeauna însoțit de cel difuzional, este posibil în medii fluide prin mișcarea relativă a moleculelor (la curgere laminară, transport convectiv laminar) sau a agregatelor moleculare (10^{12} molecule) care funcționează ca purtători individualizați temporar (transport convectiv turbulent, de cel puțin 1—2 ordine de mărime mai important decît cel difuzional). Transportul interfazic apare la contactul între două medii aflate în stări de agregare diferite. Purtătorii sînt supuși aici la rupturi de pantă ale gradientului de potențial. Proprietatea transportată poate să apară sau să dispară din sistem și prin alte mecanisme (reacții chimice, forțe gravitaționale etc.) grupate sub denumirea de surse. A. între caracterizările matematice ale fenomenelor de transport reiese din structura similară a ecuațiilor de schimb (ecuația Navier-Stokes, ecuația Fourier-Kirchoff, ecuația diferențială a difuziunii, ecuația generală a reactoarelor chimice), precum și din structura și rolul funcțional asemănătoare ale unor criterii de similitudine și ecuații criteriale. Criteriilor Pr, Nu, Gr de transfer termic le corespund, respectiv, criteriile Sc, Sh, Ar, din transferul de masă. Aceste observații conduc la analogia Chilton-Colburn între cele două fenomene de transport, care definește un factor J_d pentru transferul de masă și un factor J_h pentru transferul de căldură, găsind :

$$J_h = J_d = \frac{1}{\lambda}$$

λ, coeficient de frecare hidrodinamică, ceea ce împinge a. pînă la valori numerice egale ale unor mărimi ce caracterizează fenomenele de transport.

V. și *Strat limită, Schimb (ecuații de ~), J (factor)*.

ANATAS v. **ALB DE TITAN.**

ANATAȚIE, reacție de înlocuire parțială sau totală a apei coordinate din sfera acvocomplecșilor de metale tranziționale, în special a acvocomplecșilor micști, cu liganzi anionici cum sînt ionii de halogenuri sau pseudohalogenuri, ori cu molecule neutre de amoniac, amine organice, fosfine, piridină, tiouree etc. Apa, fiind un ligand slab, se poate înlocui ușor cu alte grupări atomice cu proprietăți nucleofile mai pronunțate. Astfel de reacții au loc în condiții blînde, prin încălzirea partenerilor în raporturi stoichiometrice, în soluții apoase-alcoolice și pot servi atît la sinteza de combinații complexe mixte, cît și la studii de cinetică a schimbului de liganzi. În realitate, acestea sînt reacții inverse celor de acvație. În cazul acvopentaminelor de cobalt (III), ele pot fi descrise de relația generală :

$$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + X^{n-} \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5X]^{(3-n)+} + H_2O$$

unde X = Cl, Br, N_3, NCS, SO_4, NO_3, H_2PO_4, ClO_4, formiat acetat, propionat.

Un bun exemplu îl constituie reacțiile de a. date de ionul $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Tratînd o soluție apoasă de azotat de cobalt (III) cu o soluție apoasă de KSCN, prin substituirea treptată a moleculelor de apă cu ionii NCS^-, datorită fenomenului de a. s-au obținut o serie de complecși de tip Werner-Miolati : $[Cr(H_2O)_5NCS]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_4(NCS)_2]^+$, $[Cr(H_2O)_3(NCS)_3]^\circ$, $[Cr(H_2O)_2(NCS)_4]^-$, $[Cr(H_2O)(NCS)_5]^{2-}$, $[Cr(NCS)_6]^{3-}$. Complecșii neelectroliți de tip acvonitro-bis-dioximatocobaltici $[Co(DioxH)_2(NO_2)(H_2O)]$ de asemenea participă la numeroase reacții de a. (fig. 1). Cinetica și mecanismul reacțiilor

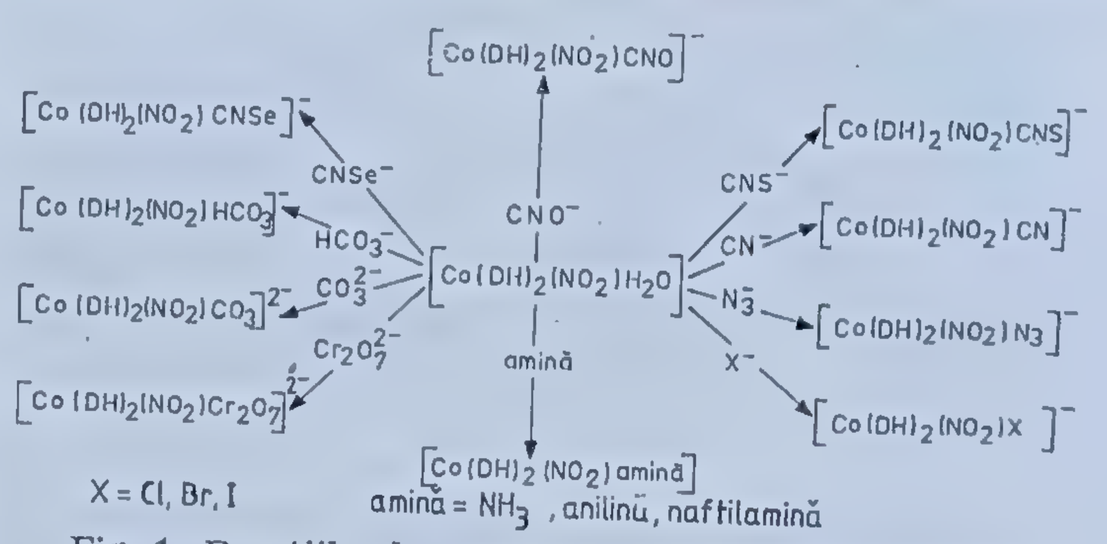


Fig. 1. Reacțiile de anatație ale $[Co(DH)_2(NO_2)H_2O]$.

de a. se urmărește cu ajutorul metodelor potențiometrice sau spectrofotometrice. Uneori cercetările sînt completate cu ajutorul atomilor marcați, utilizînd $H_2^{18}O$. Reacțiile de a. sînt de ordinul I și decurg după un mecanism disociativ S_N1. Viteza lor este în esență independentă de natura ligandului. Totuși, unele proprietăți ale ligandului, cum este bazicitatea, pot afecta viteza de substituție. De asemenea, vitezele de substituție a apei coordinate la ioni metalici, cu densitate de sarcină mare, sînt în general lente. În cazul complecșilor de tipul : $[Co(CN)_5(H_2O)]^{3-}$, schimbul apei cu un ligand, L, se face după nucleofilicitate, scăzînd în ordinea :

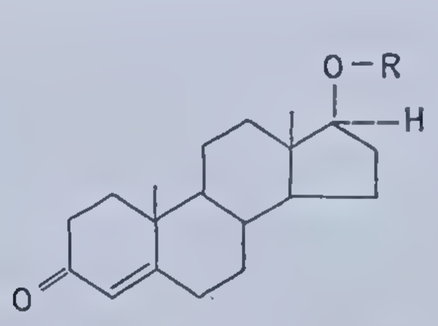
$$OH^- > N_3^- > SCN^- > SC(NH_2)_2 > I^- > NH_3 > Br^- >$$
$$> S_2O_3^{2-} > NCO^- > H_2O$$

Reacțiile de a. asupra acvopentammineler de ruteniu (III) cu un număr mare de liganzi (CO, nitrili, $P(OR)_3$, SO_2, H_2S, $S(CH_3)_2$, C_2H_4, N_2O) au stabilit că acești liganzi dislocuiesc apa cantitativ din ionul complex, cu excepția oxidului de diazot. În prezent, reacțiile de a. constituie o cale importantă de sinteză a combinațiilor complexe mixte cu halogenuri, pseudohalogenuri, amine, fosfine etc.

Bibl. : Candlin, J. P., Taylor, K. A., Thompson, D. T., *Reactions of Transition-Metal Complexes*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1968. Carlin, R. L., *Transition Metal Chemistry*, vol. I. Marcel Dekker, Inc., New York, 1965.

ANCOLANȚI v. POLIMERI ARMAȚI.

ANDROGENI, hormoni naturali (androsteron, testosteron) care se formează în celulele testiculare. Au rol fiziologic de a dezvolta și menține caracterele sexuale primare (morfologia și troficitatea organelor sexuale) și cele secundare (aspect exterior) masculine.
Descoperirea că testiculele sînt glande cu secreție internă i se datorește lui Berthold (1849). Brown-Sequard (1889), marele fiziolog francez, prepară primul extract testicular, iar Loewe (1927) prepară primul extract activ din veziculele seminale de mamifere. Androsteronul s-a extras din urină de către Butenandt (1930) și de Laqueur (1935) din vezicule seminale. Structura chimică a fost stabilită de către Ruzicka și Weltstein (1935) care au și preparat hormonul sintetic testosteron. Ulterior s-au preparat substanțe chimice de sinteză sau semisinteză cu proprietăți asemănătoare hormonilor naturali. În țară se realizează Testosteron propionat și Testosteron fenilpropionat. Din punct de vedere chimic, **a.** sînt steroide cu 19 atomi de carbon (fig. 1). **A.** se utilizează



Testosteron . . . . . –H
Testosteron propionat . . . . . –CO–CH_2–CH_3
Testosteron fenilpropionat . . . –CO–CH_2–CH_2–Ph
(Testolent)
Testosteron fenilacetat . . . . . –CO–CH_2–Ph
Testosteron enantat . . . . . –CO–$(CH_2)_5$–CH_3

Testosteron cipionat . . . . . –CO–CH_2–CH_2–

Fig. 1. Androgeni

în terapeutică la bărbați în insuficiențe testiculare, climacterium masculin, tulburări de circulație periferică, iar la femei în neoplasm mamar, mastite, metroragii. **A.** au și acțiune anabolizantă, stimulînd sinteza proteică în special la adolescenți, bătrîni denutriți, convalescenți. Stimulează absorbția intestinală a calciului și fixarea lui în oase, cu acțiune favorabilă în creșterea scheletului și în osteoporoză.
V. și *Anabolizante, Steroide, Testosteron.*

ANEMOMETRU, dispozitiv de măsurare a vitezei gazelor sau a debitelor lor; în acest sens, tubul Pitot poate fi considerat un **a.** Practic, denumirea de **a.** se referă la unul din următoarele dispozitive:
1. — **a.** cu fir cald. Viteza de răcire a unui fir încălzit electric (de obicei din platină) depinde direct de viteza gazelor. Se cunosc variante constructive cu temperatura firului constantă (prin folosirea lui ca a 4-a rezistență, ajustabilă, a unei punți Wheatstone) sau cu intensitatea curentului constantă (viteza gazului este proporțională cu rezistența firului, care se măsoară și se transformă, folosind o etalonare prealabilă, în viteză sau debit de fluid). Domeniul de viteze măsurat cu **a.** cu fir cald este cca: 0,1 —2 000 m/sec. Există posibilitatea folosirii **a.** cu fir cald la măsurători în lichide, luînd însă precauții suplimentare care să împiedice apariția bulelor sau aderența impurităților pe firul cald;
2. — **a.** cu film cald este în principiu similar cu **a.** cu fir cald și constă dintr-un film subțire de platină, depus pe un suport de sticlă;
3. — **a.** cu termocuplu încălzit folosește relația dintre viteza gazului și curentul născut în joncțiunea unui termocuplu încălzit la parametrii constanți, controlați. Aparatul include și un termocuplu cu joncțiunea menținută la temperatura mediului ambiant pentru compensarea erorilor de măsurare;
4. — **a.** cu termistor este un aparat sensibil, folosit la măsurarea vitezelor mici (cca 0,0001 m/s în gaze, 0,002 m/s în lichide);
5. — dispozitivele rotative folosesc înregistrarea numărului de rotații ale unui rotor în unitatea de timp, frecvența acestuia fiind corelată cu viteza sau debitul fluidului (măsurarea vîntului prin folosirea unui rotor cu cupe expus curentului, mici turbine rotindu-se în tuburi deschise, paralele cu direcția de curgere pentru măsurarea debitelor în conducte sau canale). Construcția lor caută să micșoreze frecările din lagăre și angrenaje, sensibilitatea la cîmp magnetic și influența altor surse de erori. Etalonarea **a.** trebuie făcută, pe cît posibil, în fluidul pentru a cărui măsurare va fi folosit, dar există formule de corecție a indicațiilor **a.** în funcție de proprietățile fluidului actual.

ANESTEZICE, grup de substanțe chimice care produc suprimarea temporară a mai multor funcții ale sistemului nervos central (sensibilitate, motilitate, conștiință). Din punct de vedere farmacodinamic și terapeutic, anestezicele se împart în două mari categorii: **a.** *generale* sau narcotice și **a.** *locale*. **A.** generale determină suprimarea temporară a sensibilității, motilității și conștiinței, iar **a.** locale determină suprimarea sensibilității cu sau fără păstrarea motilității, și cu păstrarea conștiinței.
Primul anestezic general administrat prin inhalație a fost introdus în terapeutică de Morton (1846): eter dietilic (substanță volatilă) urmat imediat de protoxid de azot (substanță gazoasă), și de cloroform (1848). **A.** generale se administrează în vederea obținerii anesteziei, prin inhalație sau pe cale intravenoasă. **A.** generale inhalatorii sînt arătate în fig. 1. Au fost omise eterul dietilic și cloroformul, care

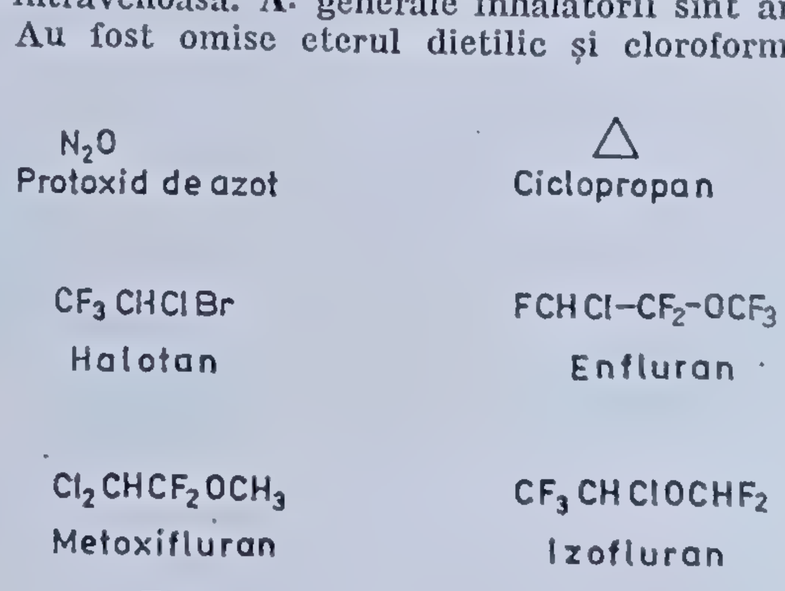


Fig. 1. Anestezice generale

astăzi nu se mai utilizează, din cauza frecventelor accidente. Trebuie subliniat că în prezent mijloacele anestezice și producerea anesteziei s-au dezvoltat în așa măsură încît a luat ființă o nouă specialitate medicală, anesteziologia, care a contribuit și contribuie la obținerea anesteziei în cele mai bune condiții de securitate și la îmbunătățirea continuă a mijloacelor anestezice. În vederea unei anestezii eficiente se utilizează o asociere de structuri anestezice, neuroleptice, analgezice (coctail litic) care diminuează nivelul metabolic, pregătind organismul pentru primirea anestezicelor în doze eficiente. Tehnica a căpătat denumirea de anestezie potențată.
A. generale administrate intravenos în scopul de a obține hipnoză, analgezie, relaxare musculară de scurtă durată fac parte din grupa barbituricelor. Cele mai des întrebuințate sînt: Tiopental, Metohexital, Brevinarcon (Inactin), Hexobarbital (Evipan) (v. *Barbiturice*). Alte substanțe au dovedit

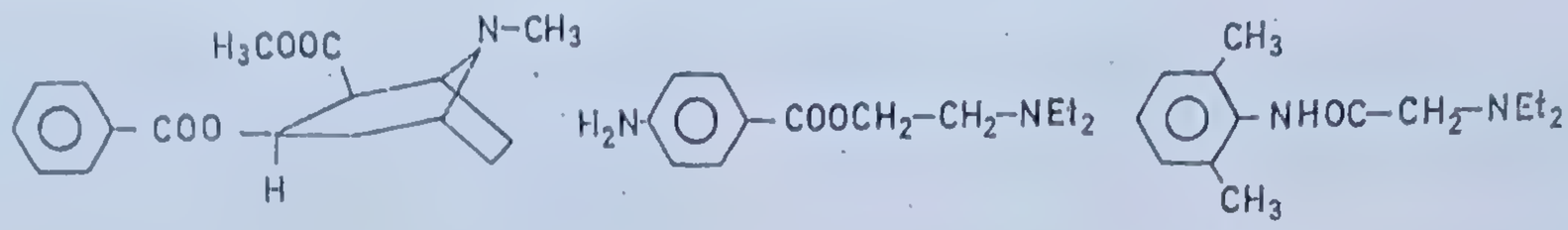


Fig. 2. Anestezice locale

acțiune anestezică generală la administrare intravenoasă, și anume Hidroxidiona (Viadril) cu structură sterolică, hidroxipregnandionă hemisuccinat de sodiu, propanidid (Epontol) dietilcarbamoilmetoxi-4-metoxi-3-fenilacetat de propil și ketamina (clorofenilmetilaminociclohexanonă). Anestezie generală se poate obține prin administrarea unor **a.** locale, inițial stovaină și apoi procaină, intrarahidian (rahianestezie Toma Ionescu, 1860–1926).

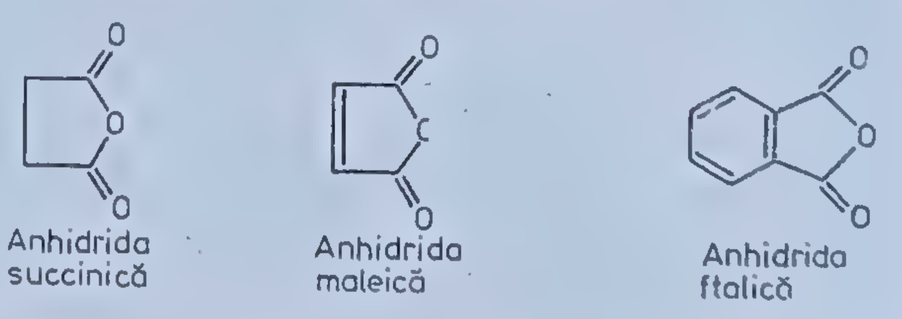
Primul anestezic local a fost cocaina, alcaloid conținut în frunze de *Erythroxylon coca*, arbust din munții Anzi. Izolarea alcaloidului (Niemann, 1879) și apoi studiile farmacologice (Anrep, 1880) au condus la observația acțiunii anestezice locale și la propunerea de introducere în terapeutică. Cercetări ulterioare de substituenți cu acțiune îmbunătățită au condus pe Einhorn (1905) la sinteza procainei, prototipul **a.** locale. **A.** locale cele mai cunoscute sînt arătate în fig. 2. Cercetările Anei Aslan (1950) au putut demonstra calitățile eutrofice energizante ale procainei care ulterior a fost propusă ca medicament geriatric (Gerovital, Aslavital) (V. *Eutrofice, Psihotrope*).

Cercetări chimice și farmacologice au condus la obținerea a numeroase structuri cu proprietăți anestezice locale, din care citățm : derivați ai mepivacainei (bupivacaină, carbocaină), ai procainei (cloroprocaină, tetracaină), ai lidocainei (etidocaină, prilocaină) și derivați chinolinici (dibucaină). De asemenea **a.** locale utilizate în oftalmologie : benoxinat (dorsacaină-ester benzoic al procainei), proparacaină (ester benzoic derivat de tetracaină); sau ca anestezice de suprafață : benzocaină (anestezină – etilaminobenzoat), butamben (butilaminobenzoat), clorură de etil (Kelen) care produce anestezie prin refrigerație.

V. și *Antiaritmice, Barbiturice, Cocaină, Narcotice, Procaină.*

ANGSTRÖM, unitate de lungime reprezentînd 10^{-10}m, numită după Anders Jonas Angström (1814—1874), fizician suedez, cunoscut pentru lucrările sale în domeniul spectroscopiei.

ANHIDRIDE, derivați funcționali ai acizilor carboxilici, care conțin două grupe acil legate de un atom de oxigen. **A.** provin, atît structural, cît și chimic, din acizi carboxilici, prin eliminarea unei molecule de apă din două grupe carboxil. Formula generală este $(RCO)_2O$. Radicalul R poate fi același cînd rezultă **a.** simetrice, ca anhidrida acetică $(CH_3CO)_2O$, anhidrida benzoică $(PhCO)_2O$ etc., sau radicalii pot fi diferiți cînd rezultă **a.** mixte ca anhidrida acetic-benzoică, PhCO—O—$OCCH_3$, dar care sînt mult mai rar întîlnite și au aplicații practice limitate. Cea mai comună din seria **a.** acizilor monocarboxilici saturați este anhidrida acetică, deoarece anhidrida formică a fost preparată doar de curînd. În seria acizilor dicarboxilici, anhidrida acidului oxalic, C_2O_3, este prea instabilă, din cauza ciclului tensionat cu trei atomi. Acizii 1,4- și 1,5-dicarboxilici formează ușor **a.** intramoleculare ciclice, cu cicluri de cinci sau șase atomi :



Nomenclatură. La **a.** simetrice se înlocuiește cuvîntul acid cu anhidridă.

La cele mixte se menționează ambii acizi în ordinea alfabetică.

Metode de preparare. **A.** simetrice se obțin prin deshidratarea acizilor carboxilici cu un agent deshidratant acid, pentoxid de fosfor sau anhidridă acetică. Utilizarea anhidridei acetice prezintă avantaje tehnologice pentru că, la acizii superiori, eliminînd continuu acidul acetic format în reacție prin distilare, se deplasează echilibrul :

$$2\ PhCOOH + Ac_2O \rightleftharpoons (PhCO)_2O + 2\ AcOH$$

O altă metodă de sinteză constă în reacția unei cloruri acide cu un anion de carboxilat, sau chiar cu acidul carboxilic la termenii superiori, folosind un acceptor de acid clorhidric :

$$CH_3(CH_2)_5COOH +$$

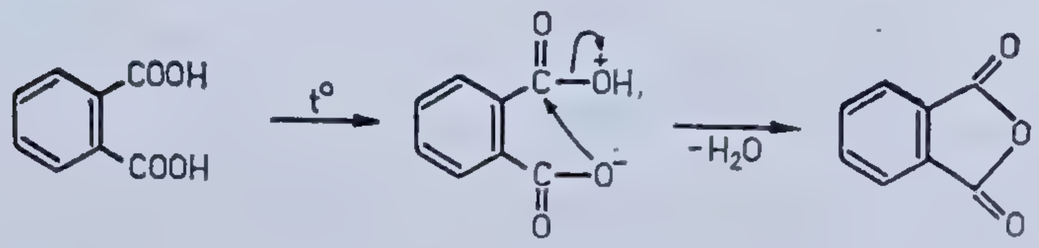
$$+ CH_3(CH_2)_5COCl \xrightarrow[-HCl]{\text{piridină}} (CH_3(CH_2)_5CO)_2O$$

Această metodă se pretează pentru sinteza de **a.** mixte. Astfel, anhidrida acetic-formică se obține prin reacția formiatului de sodiu cu clorură de acetil.

A. mixte ale acidului acetic se obțin prin adiția unui acid carboxilic la cetenă:

$$RCOOH + CH_2{=}C{=}O \rightarrow RCO{-}O{-}OCCH_3$$

A. ciclice se formează foarte ușor prin încălzire, reacția fiind autocatalizată și favorizată entropic de ciclizare:

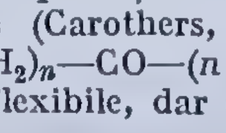
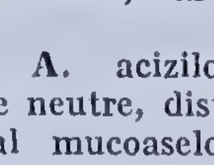
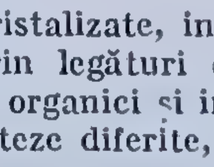
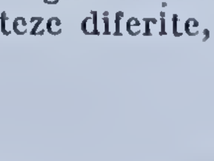


Prin acțiunea blîndă a anhidridei acetice asupra acizilor dicarboxilici superiori (cu peste șase atomi de carbon) se formează **a.** macromoleculare (Carothers, 1929): $-OOC-(CH)_2)_n-$ $-CO-O-OC-(CH_2)_n-CO-$ ($n > 4$), din care se pot obține fibre și filme flexibile, dar care se descompun la încălzire.

Proprietăți fizice. **A.** acizilor monocarboxilici alifatici inferiori sînt lichide neutre, distilabile, cu miros greu, acru, înțepător, iritant al mucoaselor. **A.** acizilor superiori sînt substanțe solide, cristalizate, inodore. **A.** nu pot forma asocieri moleculare prin legături de hidrogen. **A.** sînt relativ solubile în solvenți organici și insolubile în apă, dar reacționează cu apa cu viteze diferite, mai lent însă decît clorurile acide.

Tabelul 1

Constantele fizice ale unor anhidride

Anhidridă	Formulă	p.t.	p.f.
Acetică	$(CH_3CO)_2O$	—73	139,6
Propionică	$(CH_3CH_2CO)_2O$	—45	168
Butirică	$(CH_3CH_2CH_2CO)_2O$	—75	198
Succinică		120	261
Maleică		52	199
Benzoică	$(C_6H_5CO)_2O$	42	360
Ftalică		131,6	295
Piromelitică		286	

Reacții. **A.** acizilor inferiori hidrolizează cu apa, cînd rezultă acizii carboxilici corespunzători, mai ușor decît **a.** acizilor superiori, care sînt mai puțin solubile.

A. sînt agenții de acilare cei mai utilizați, avînd reactivități comparabile cu clorurile acide, dar fiind mai ușor accesibile și manevrabile. **A.** reacționează ușor cu alcoolii, fenolii (v. *Esteri*), amoniacul și aminele primare ori secundare (v. *Amide*), cu hidrocarburile aromatice (v. *Reacția Friedel-Crafts de acilare*) etc.

A. pot participa în reacții de condensare crotonică drept componentă metilenică și conduc la formarea de acizi α,β-nesaturați (v. *Reacția Perkin*).

A. pot fi reduse cu amalgam de sodiu sau cu hidrură de litiu și aluminiu la alcooli, dar această reacție nu are aplicații preparative.

V. și *Acetică, anhidridă~, Acetilare, Acilare, Amide, Cetone, Esteri, Ftalică, anhidridă~, Reacția Friedel-Crafts, Succinică, anhidridă~.*

ANHIDRIDE ANORGANICE v. **OXIZI.**

ANILINĂ (fenilamină, benzenamină, aminobenzen), $C_6H_5NH_2$, masa mol. 93,12, ulei incolor care se îmbrunează prin expunere la aer și la lumină, cu miros puternic, caracteristic: inhalată în cantități mari este toxică, p.t. —6,2°C, p.f. 184,4°C, d_{20}^{20} 1,022, n_D^{20} 1,5863; miscibilă cu etanolul, eterul etilic și benzenul, solubilă în majoritatea solvenților organici. Solubilitatea în apă 3,5% la 25°C și 6,4% la 90°C; solubilitatea apei în anilină 5% la 25°C și 9,9% la 90°C; antrenabilă cu vapori de apă.

Istoric. **A.** a fost obținută prima dată de Unverdorben în 1826 prin distilarea uscată a indigoului și a fost denumită krystallin. În 1834, Runge izolează **a.** din gudronul de cărbune, respectiv din fracția de ulei ușor (80—170°C) și o denumește kyanol. Denumirea de **a.**, din numele spaniol al indigoului (anil), a fost dată de Fritzsche în 1840, care a preparat-o prin tratarea indigoului cu hidroxid de sodiu. Prima sinteză a **a.** a fost făcută de Zinin în 1842 prin reducerea nitrobenzenului cu sulfură de amoniu. În 1843, Hofmann a dovedit că în toate procedeele menționate se obține unul și același produs — **a.** În 1856, Perkin, atunci în vîrstă de 18 ani, obține primul colorant sintetic — mauveina — prin oxidarea sulfatului de anilină. Fabricarea industrială a **a.** a început în 1857.

Preparare. Principalele metode industriale de fabricare a **a.** sînt fie reducerea nitrobenzenului cu șpan de fier și acid clorhidric (metoda Béchamp, 1854) sau, catalitic, cu hidrogen, folosindu-se o gamă foarte variată de catalizatori, fie amonoliza clorobenzenului cu exces de amoniac și un derivat de cupru monovalent drept catalizator, sub presiune, la temperaturi de 150—250°C, timp de 6—12 h. Amonoliza clorobenzenului se poate face și cu amidură de sodiu în amoniac lichid. Această reacție a dovedit formarea intermediară a dehidrobenzenului, lucrîndu-se cu clorobenzen-^{14}C și obținîndu-se un amestec în părți egale de aniline cu grupa aminică la atomul de carbon marcat și la atomul de carbon vecin (Roberts, 1953). Un alt procedeu mult mai puțin utilizat este amonoliza fenolului la 10 at și 450—480°C pe catalizatori oxizi.

Reacții. **A.** este primul termen al aminelor aromatice. Conjugarea electronilor neparticipanți ai atomului de azot cu electronii π ai nucleului benzenic reduce caracterul bazic al anilinei (care are o constantă de bazicitate foarte mică, $K_b = 4{,}6 \times 10^{-10}$), față de aminele alifatice. **A.** prezintă pe de o parte proprietățile tipice ale aminelor primare și pe de altă parte unele proprietăți ale nucleului benzenic. **A.** formează cu acizii tari săruri caracterizate prin solubilitatea în apă, cu excepția sulfatului de aniliniu mai greu solubil; se acilează formînd anilide; **a.** se mono- sau dialchilează la atomul de azot, prin reacția cu derivați halogenați sau sulfați de alchil. Dimetilanilina se obține industrial prin încălzirea **a.** cu metanol sub presiune, în prezență de cantități reduse de acid sulfuric, care formează intermediar sulfatul de metil prin reacția cu alcoolul metilic. Dietilanilina se prepară printr-o reacție similară de alchilare cu alcool etilic, dar în prezență de acid clorhidric, deoarece acidul sulfuric are un efect deshidratant asupra alcoolului etilic. **A.** se diazotează prin reacție cu acidul azotos, iar sărurile de benzendiazoniu participă în reacții de cuplare cu formare de coloranți azoici. **A.** poate participa în aceste reacții și drept componentă de

cuplare. Reducerea sării de benzendiazoniu cu dioxid de sulf duce la fenilhidrazină. Diazotarea urmată de hidroliză transformă anilina în fenol (Griess, 1866). Cu cloroformiat de etil se formează feniluretan. Cu fosgenul în soluție apoasă formează carbanilida (*N*,*N*′-difeniluree). În reacția cu sulfură de carbon și hidroxid de potasiu alcoolic rezultă tiocarbanilida. Cu cloroform și hidroxid de potasiu se formează fenilizonitril. **A.** se metalează ușor cu metale alcaline și alcalino-pămîntoase. Cu aldehidele aromatice formează baze Schiff. În reacția cu acidul hipocloros la —20°C în eter se formează *N*,*N*-dicloroanilina (fenildicloroamina) puternic explozivă. **A.** se oxidează foarte ușor, formînd un amestec complex ce conține un număr mare de produși. Printre produșii care se pot forma la oxidarea **a.** sînt azobenzenul, azoxibenzenul, nitrobenzenul, *p*-benzochinona etc. Oxidarea clorurii de aniliniu cu clorat de potasiu în prezență de sulfat de cupru și de clorură de amoniu conduce la colorantul negru de **a.**

Prin reducerea **a.** la nucleul benzenic se obține ciclohexilamina. Substituția la nucleul aromatic este dirijată de grupa aminică în pozițiile *orto* și *para*, mărind totodată și viteza reacției de substituție.

Mulți heterocicli azotați pot fi obținuți plecînd de la **a.** Astfel, sintezele Doebner-Miller sau Skraup transformă **a.** în chinolină sub acțiunea aldehidelor sau cetonelor α,β-nesaturate:

Trecînd vapori de **a.** și acetilenă prin tuburi încălzite la 700°C se formează indol:

Utilizări. **A.** se utilizează în numeroase ramuri ale industriei chimice de sinteză organică, fiind printre materiile prime fundamentale. **A.** se utilizează la fabricarea de coloranți; negrul de anilină este unul din cei mai buni coloranți negri pentru fibre. Din **a.** se fabrică cca 40 de coloranți de largă circulație, la care se adaugă numeroși alți produși fabricați din diverși derivați de **a.** Printre intermediarii cei mai importanți preparați din **a.** ca materie primă sînt dimetilanilina, tiocarbanilida, difenilamina, acidul sulfanilic, fenilhidrazina, fenilglicina, feniletanolamina, acetanilida, chinaldina. Numeroase medicamente din clasa sulfamidelor se prepară folosind anilină și derivați ca materie primă. Condensarea **a.** cu acetona conduce la unul din cei mai utilizați antioxidanți, fabricat în țară printr-un procedeu original. V. și *Amine*.

ANION, atom sau grup de atomi ce posedă una sau mai multe sarcini negative (Cl^-, S^{2-}, SO^{2-}, PO_4^{3-} etc.). Într-un cîmp electric generat de un curent continuu, **a.** se îndreaptă spre anod, în virtutea atracției sarcinilor de semn contrar. **A.** provin de la electroliți prin dizolvare într-un solvent apropiat (disociere ionică), prin topire, prin reducere catodică (transfer de electron la interfețe electrod/electrolit) ș.a. În soluțiile de electroliți, apariția **a.** prin disociere ionică este însoțită de formarea unei cantități echivalente de cationi (v. *Cation*).

ANIONOTROPIE. În diversele tipuri de tautomerie, uneori, structurile tautomere diferă prin poziția unor atomi sau grupe de atomi cum sînt Cl, OH ș.a., care pot forma anioni stabili (Cl^-, OH^- ș.a.). Interschimbarea atomilor este însoțită și de o modificare a aranjamentului legăturilor de valență. Asemenea exemple oferă derivații clorurați

$$CH_3—CH=CH—CH_2Cl \quad \text{și} \quad CH_3—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}—CH=CH_2$$

sau alcoolii corespunzători:

$$CH_3—CH=CH—CH_2OH \quad \text{și} \quad CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH=CH_2$$

ANIZOTROPIE v. CRISTALE, IZOTROPIE.

ANOD, ansamblu rezultat prin asocierea unui conductor electronic (de obicei metal sau oxid de metal) cu un conductor ionic (soluție de electrolit, topitură, ceramică ionic conductoare ș.a.). La limita de separare a celor două faze se formează un strat dublu electric care are un rol important în reacțiile de la anod. În celula de electroliză (reactor electrochimic) anodul este polarizat pozitiv. Reacții tipice de oxidare anodică sînt descărcarea unor anioni ($2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$), ionizarea metalului electrodic ($M - ze^- \rightarrow M^{z+}$), atunci cînd electrodul participă la reacția de sinteză (v. *Electrosinteză*) sau modificarea stării de oxidare a unui element prin mărirea sarcinii cationului ($Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$). Electronii absorbiți la anod părăsesc reactorul electrochimic și sînt vehiculați spre catod (v. *Catod*) prin circuitul exterior. **A.** atrage anionii din soluțiile de electroliți. La pilele galvanice **a.** este constituit din specia electroactivă care se oxidează (de obicei metal: Zn în pila Leclanché, Pb în acumulatorul acid etc.) și datorită electronilor care sînt liberați în reacția potențial activă (RPA) se polarizează negativ. În coroziunea galvanică (v. *Coroziunea*) metalul care se corodează constituie **a.** (deoarece se oxidează), polarizîndu-se negativ. Materialele utilizate ca anozi insolubili în reactoarele electrochimice sînt relativ puține: Pt, Ir, Pd; Ni, aliaje cu mare conținut în nichel se pot utiliza în mediu alcalin: metale nobile și carbon grafitic în medii acide; grafit, TiO_2 în soluții de clorură. Anozi insolubili se pot confecționa și din PbO_2, MnO_2, Fe_3O_4. **A.** de aluminiu, în soluție acidă (H_2SO_4, H_2CrO_4 $(COOH)_2$) se acoperă cu un strat protector continuu și aderent de oxid (v. *Anodizare*). În galvanotehnică se utilizează băi de galvanizare echipate fie cu **a.** solubil, fie cu **a.** insolubil. În cea dintîi variantă, în general, compoziția **a.** trebuie să o reproducă pe cea a depozitului catodic. Prin solubilizarea **a.**, în cursul electrodepunerii, concentrația ionilor care se depun catodic se menține constantă. În băile cu **a.** insolubil (grafit, platină) regenerarea speciei depuse catodic este necesară, din cînd în cînd. Metalul care este supus electrorafinării sau rafinării electrolitice constituie anod solubil în celula de electroliză.

Bibl.: Oniciu, L. și Constantinescu, E., *Electrochimie și coroziune*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.

ANOD DE SACRIFICIU, metal activ (bazic), avînd potențial de electrod negativ, utilizat în protecția catodică anticorozivă (v. *Protecție catodică*). **A. de s.** se alege dintre metalele care au potențialul de electrod mai negativ decît metalul ce urmează să fie protejat. Potențialele normale standard oferă doar informații orientative, astfel că alegerea **a. de s.** necesită investigații în mediul coroziv dat. De exemplu, în unele medii corozive, Mg, Sn sau Cd pot servi ca **a. de s.** la protecția oțelului, Zn la protecția Al etc. Între cele două metale trebuie să existe un circuit electric închis (legătură prin conductor metalic și mediu ionic-conductor); deoarece nu satisface condiția de mai

sus, de exemplu, fața interioară a unei conducte, protejată exterior, nu este protejată catodic (v. fig. 1). Numărul metalelor care se pot utiliza ca anozi de sacrificiu nu este mare. Ele trebuie să fie destul de reactive pentru a furniza curentul necesar protecției, dar nu mai mult. Astfel, Mg și Zn oferă o foarte bună protecție în mediu acid pentru

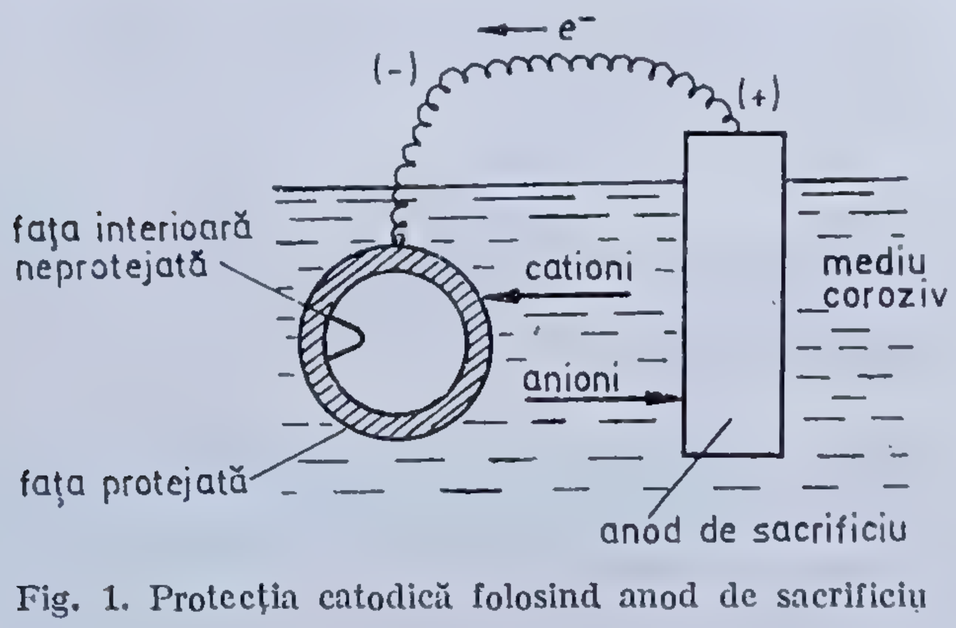


Fig. 1. Protecția catodică folosind anod de sacrificiu

Fe și alte metale, dar coroziunea lor este atît de rapidă încît furnizează un curent ce depășește necesarul pentru protecție și înlocuirea lor trebuie făcută foarte des. Davy (1824) a fost cel dintîi care a folosit zincul ca **a. de s.** pentru protejarea carenelor din cupru ale vaselor. Cel mai utilizat metal ca **a. de s.** este magneziul; anual se consumă $\sim 10^6$ kg pentru a proteja conducte, cabluri, rezervoare sau alte structuri îngropate. El are un potențial favorabil pentru multe metale, dar randamentul este prea mic, consumîndu-se cu o viteză mai mare decît rezultă din legea lui Faraday pentru oxidarea $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$; printre reacțiile parazite trebuie menționate descărcarea ionilor hidrogen; acumularea hidrogenului rezultat poate constitui pericol de explozie. Funcționînd cu un randament superior, zincul constituie un **a. de s.** mai bun, mai economic, dar potențialul său de electrod nu este destul de negativ și, de aceea, în medii corozive avînd conductanță ionică scăzută, utilizarea lui e nesatisfăcătoare. Pînă acum vreo două decenii, utilizarea zincului se mai lovea și de dezavantajul formării unei cruste din produși de coroziune, care contribuia la creșterea rezistenței ohmice a circuitului ionic. Astăzi dezavantajul acesta este soluționat prin alierea cu Fe, Cd și Al. Sub această formă este larg utilizat în protecția structurilor aflate în contact cu apa mării. Din cauza stratului de oxid pasivant, aluminiul nu e bun **a. de s.** decît în mediile ce conțin ioni Cl^-.

ANODIZARE, proces de oxidare anodică a suprafeței unui metal sau aliaj. Spre deosebire de electrodepunere, unde pe un metal se depune catodic un strat din același metal sau altul, eventual un aliaj, la **a.** are loc oxidarea superficială și deci consumarea unui strat superficial de metal; la aluminiu, procedeul a primit și denumirea de eloxare. **A.** se realizează prin aplicarea unei tensiuni celulei de electroliză în care piesa metalică ce urmează să fie prelucrată este polarizată anodic. În anumite condiții, stratul de oxid este aderent și continuu, făcînd parte integrantă din metalul de bază. Scopul urmărit de **a.** constă în conferirea unor proprietăți superficiale noi, cum ar fi rezistență anticorozivă, duritate și deci rezistență la abraziune, noi proprietăți dielectrice, aspect estetic, noi proprietăți reflectante sau radiante sau putere adsorbtivă. Deși **a.** se aplică multor metale, importanța procedeului se restrînge, din punct de vedere practic, la Al, Ta și Mg, pe ale căror suprafețe se pot dezvolta filme oxidice poroase sau neporoase. Filme neporoase foarte subțiri și dense, a căror grosime este submicronică, se realizează pe Al și Ta în industria condensatorilor electrolitici (v. *Condensatori electrolitici*). Ele au o rezistență electrică mare, sînt practic insolubile și au constante dielectrice mari. Condițiile de lucru în etapa de oxidare anodică, pentru a obține proprietățile dorite în condensatori, constituie secrete de fabricație, dar în principiu este vorba (pentru aluminiu) de o soluție apoasă de săruri provenite de la acizi slabi (borați, tartrați și citrați) adiționați de un acid slab. De exemplu, un electrolit comun conține $\sim 10\%$ acid boric și $< 1\%$ borax, concentrația celui din urmă fiind decisivă asupra proprietăților condensatorului (concentrația de borax trebuie să fie mai mică atunci cînd condensatorii sînt destinați să lucreze la tensiuni mai înalte). Potențialul de **a.** și temperatura soluției trebuie urmărite cu strictețe; aceasta din urmă influențează, la orice potențial, grosimea filmului de oxid. Tehnologii similare se aplică și la Ta; de exemplu, filme bune se obțin prin aplicarea, mai întîi a unui curent constant, în soluție apoasă de H_2SO_4 40% sau acid fosforic la 100°C, urmată de o perioadă de electroliză la tensiune constantă (<110 V). **A.** se poate efectua și în topitura unui amestec de $NaNO_3 + NaNO_2$, la ~ 250°C. Aplicații mult mai largi au filmele poroase de oxid, obținute în soluțiile de electroliți care au o oarecare acțiune dizolvantă asupra oxidului; oxidul, inițial neporos, este parțial dizolvat, iar electroliza se continuă pînă la obținerea grosimii dorite. Între stratul de oxid poros, care se dezvoltă, și metal se menține, permanent, o barieră de strat subțire neporos. Diametrele porilor variază între 100 și 300 Å, iar grosimea este cuprinsă între 2,5 și 75 microni. Principalele obiective urmărite prin **a.** poroasă constau în conferirea rezistenței anticorozive și la abraziune, dar nu trebuie neglijate nici proprietățile absorbtive față de coloranți și pigmenți, avînd efecte estetice și decorative deosebite. Aceste proprietăți pot varia într-o gamă largă de parametri, în funcție de compoziția metalului (aliajului) și condițiile tehnologice de anodizare. Componenții care dau soluții solide cu metalul de bază (Al) nu afectează proprietățile filmului, dar componenți care nu dau soluții solide cu Al, cum ar fi Si, Mn, Cr și Fe, au efecte negative asupra colorării și a clarității filmului. O altă sursă de neuniformitate și de randament faradaic mic o constituie componenții care sînt dizolvați preferențial de curentul anodic. Soluții apoase de acizi sulfuric, cromic sau oxalic sînt cele mai frecvente medii de anodizare poroasă. Băile de acid cromic se utilizează în principal pentru îmbunătățirea rezistenței anticorozive, și deoarece filmele obținute sînt mai degrabă subțiri (<2,5 microni), rezistența la abraziune este scăzută, aspectul este opac și constituie o bună bază pentru vopsele și emailuri. Condițiile de lucru sînt: soluție ce conține 100 g Cr_2O_3/l, durata electrolizei 30—45 min, la 35°C și tensiunea de 40 V. Spre deosebire de **a.** în soluție de acid cromic, soluția de H_2SO_4 permite variații largi de concentrație, timp de electroliză, temperatură și densitate de curent, cu efecte directe asupra grosimii și altor caracteristici ale filmului. Fiind însoțită de efecte calorice considerabile, **a.** necesită schimb termic și agitare, pentru menținerea constantă a temperaturii pe suprafața anodică. Soluția de acid sulfuric cea mai frecvent utilizată are concentrația de 15% și temperatura băii este cuprinsă între 20 și 26°C; cînd se urmărește conferirea rezistenței la abraziune sau coroziune, acoperiri de $\sim 2,5$ microni se realizează în soluții mai diluate (7%) și la 20°C. Pentru rezistență mare la uzură și durități mari se recurge la **a.** dură, cînd se recomandă concentrații mici de H_2SO_4 (7%), temperaturi negative apropiate de 0°C, densități de curent mari și agitare viguroasă; în aceste condiții stratul de oxid poros este mult mai gros. Dimpotrivă, în scopuri decorative se recomandă filme mai subțiri, mai adsorbtive, realizabile prin **a.** la temperaturi mai ridicate și în soluții mai concentrate de H_2SO_4. Colorarea se face prin imersie în soluții apoase de coloranți organici, de obicei la temperaturi de ~ 65°C; strălucirea depinde de transparența și claritatea filmului, iar nuanța culorii de grosimea filmului oxidic. Rezistența maximă la atacul coroziv se obține prin închiderea porilor stratului de oxid, posibilă prin imersia în apă care fierbe (un timp aproximativ egal cu cel consumat la anodizare) sau în soluție de $K_2Cr_2O_7$. Închiderea porilor

se practică și la filmele colorate, prin scufundarea piesei anodizate într-o soluție de acetat de nichel, cînd hidroxidul de nichel format prin hidroliză împiedică ieșirea colorantului din pori. **A.** magneziului urmărește crearea unui strat de bază pentru aplicarea de vopsele și nu conferirea rezistenței anticorozive sau la abraziune. Una din băile utilizate are în compoziție fluorură de amoniu, $Na_2Cr_2O_7$ și acid fosforic și se lucrează la 70—80°C. Se poate utiliza fie curent alternativ, fie continuu, proprietățile protectoare și grosimea filmului depinzînd de tensiunea aplicată ; la 75—90 V se obțin proprietățile optime, o grosime de vreo 40 microni și o culoare verde închis. Într-o variantă alcalină, **a.** se efectuează într-o baie ce conține KOH, $Al(OH)_3$, KF, Na_3PO_4 și K_2MnO_4, cu o densitate de curent de 15 mA/cm² și o tensiune la borne inițială de 40 V, care crește la 100 V pe măsură ce filmul se îngroașă ; după 60—75 min se obține un film brun, avînd o bună rezistență la abraziune.

Bibl.: Oniciu, L. și Grünwald, E., *Galvanotehnica*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1980.

ANOMERIE. Prin semiacetalizarea intramoleculară a moleculelor de mono- sau polizaharide, se creează un nou centru de asimetrie la atomul de carbon glicozidic, formîndu-se doi diastereomeri diferențiați prin configurația grupei hidroxil glicozidice. Acești diastereomeri au fost denumiți anomeri, iar relația lor stereochimică — **a.** Existența formelor anomere a fost observată de Dubrunfaut în 1846, prin modificarea în timp a rotației specifice a unor soluții apoase de glucoză proaspăt recristalizată din apă, fenomen numit mutarotație de Lowry în 1899. R-glucoza recristalizată din apă prezintă o rotație specifică inițială de +112°, iar dacă se recristalizează din acid acetic sau piridină, rotația specifică inițială în soluție apoasă este +18,7°. După o anumită perioadă de timp, în soluție apoasă se ajunge la o valoare de echilibru de +52,5°, indiferent de anomerul de la care s-a plecat. S-a stabilit prin convenție că în cadrul seriei R anomerul cu unghiul de rotație cel mai înalt să se denumească α, iar celălalt β. Valoarea echilibrului diferă pentru fiecare compus și reflectă stabilitatea termodinamică a fiecărui anomer. În cazul R-glucozei :

echilibrul este fixat la 36 % anomer α. La R-manoză echilibrul este 69 % formă α, iar la R-galactoză, 30 % α.
Stabilitatea mai mare a anomerului β al R-glucozei se vede clar din formula sa structurală, în care toate grupele voluminoase au o orientare ecuatorială. Interconversia anomerilor se face prin forma aciclică.
Prin eterificarea hidroxilului glicozidic rezultă glicozide care nu mai prezintă fenomenul de mutarotație, ci stabilizează (îngheață) formele anomere. Hidroliza enzimatică a glicozidelor se face cu enzime specifice pentru fiecare anomer : α-glicozidaze, ca maltaza, și β-glicozidaze, ca emulsina. V. și *Mutarotație*.

ANOREXIGENE, grup de substanțe chimice folosite în tulburările datorate obezității, în scopul reducerii greutății corporale prin diminuarea apetitului. Reducerea apetitului poate fi realizată pe cale centrală, influențînd centrii foamei, sau locală, prin crearea unei senzații de sațietate la nivelul stomacului. **A.** centrale stimulează centrul sațietății și, prin aceasta, reduc motilitatea digestivă și creează o senzație de sațietate artificială. Odată cu această acțiune însă, **a.** stimulează și alți centri ai sistemului nervos central, acțiune care în acest caz este considerată nedorită, de aceea cercetările chimice și farmacologice se îndreaptă spre obținerea unor substanțe care să acționeze cît mai specific pe centrii foamei, efectele de stimulare generală să fie cît mai reduse. Inițiali, s-au folosit în scop anorexigen amfetamina și derivații săi (metamfetamina, fenfluoramina) (v. *Adrenergice*). Cercetări chimice și farmacodinamice au evidențiat structuri mai specifice, derivați de fenil-*terț*-butilamine (fentermină, clorfentermină), derivați de propiofenone (amfepramona, metamfepramona), derivați de fenilmetilmorfoline (fenmetrazină) arătate în fig. 1.

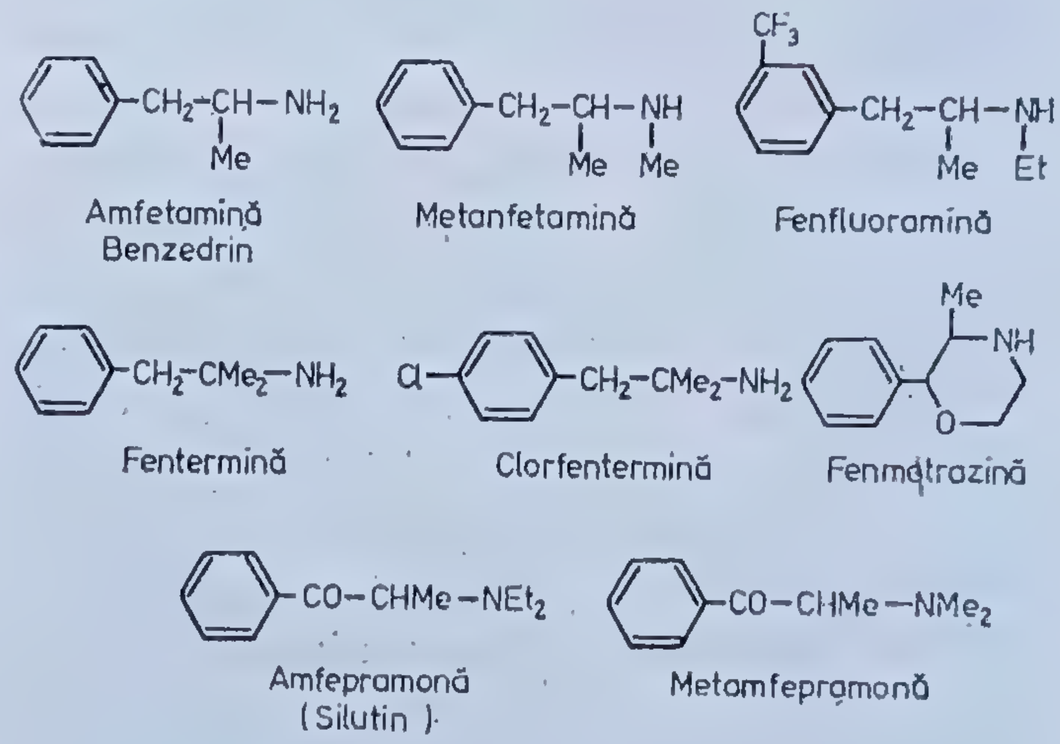


Fig. 1. Anorexigene.

În vederea obținerii rezultatelor scontate, **a.** centrale trebuie însoțite de un regim alimentar adecvat (reducerea echilibrată a aportului alimentar).
La nivelul stomacului, senzația de sațietate este obținută prin alimente artificiale, de exemplu fibrină extrasă din sînge de bovină care își mărește de cîteva ori volumul, realizînd un gel prin îmbibare cu apă în stomac (Gastrofibran).

ANTIACIDE, grup de substanțe chimice care acționează local la nivelul stomacului prin mecanism chimic (alcalinizante, neutralizante) sau prin mecanism fizic (adsorbante). *Alcalinizantele* neutralizează parțial sau total aciditatea sucului gastric prin reacție cu acidul clorhidric. Cele mai utilizate sînt : bicarbonat de sodiu, fosfat disodic, citrat de sodiu. *Neutralizantele* sînt insolubile în apă și solubile în acid clorhidric. Spre deosebire de alcalinizante, administrate în exces nu alcalinizează conținutul gastric. Cele mai utilizate sînt : carbonat de calciu, oxid, peroxid și carbonat de magneziu, hidroxid și fosfat de aluminiu. *Adsorbantele* sînt insolubile în apă și acid clorhidric, au suprafață mare de contact, acționînd ca „pansamente" ale mucoasei gastrice. Cele mai utilizate sînt sărurile de bismut (subnitrat, carbonat bazic, galat bazic), bentonite, cărbune medicinal.
A. reprezintă medicația principală în tratamentul ulcerului gastroduodenal. În acest caz **a.** se asociază cu atropina (pentru efectul său antisecretor și antispastic) sau cu alte medicamente colinolitice (metantelină, propantelină, oxifeniniu, butilscopolamină). Acetazolamida a dovedit proprietăți antiulceroase deosebite prin inhibiția anhidrazei carbonice din mucoasa gastrică, enzimă cu rol principal în producția de acid clorhidric.
V. și *Atropină, Colinolitice*.

ANTIANEMICE, substanțe chimice cu acțiune de stimulare a hematopoezei (formarea eritrocitelor și a leucocitelor — eritropoeză și leucopoeză) utilizate în leucopenii, tulburări ale organelor hematopoetice.
În anemii feriprive, prin carență de fier, din cauze diferite

(insuficiența aportului alimentar sau a absorbției fierului din tubul digestiv; utilizarea insuficientă de către organism sau pierderea crescută de fier) medicamentul cel mai activ este fierul administrat sub forma unor compuși diferiți: sulfat feros, sulfat glicin feros, glutamat feros (Glubifer), gluconat feros, tartrat feros, fier polimaltozat (Haussmann), fumarat feros (Feronat). Necesarul zilnic de fier pentru un adult normal este de 1–2 mg. Prin alimente, organismul capătă zilnic 10–20 mg fier din care se absoarbe numai 10%. În asociație cu fierul se administrează cuprul care intervine în absorbția fierului din intestin și în mobilizarea acestuia din depozite precum și în cataliza pigmentului eritrocitar. Se administrează pe gură sub formă de clorură cuproasă sau sulfat cupros.

Cobaltul are de asemenea un rol în hematopoeză, dovedit prin carența de cobalt care produce un anume tip de anemie. Se administrează sub formă de clorură cobaltoasă pe cale orală, în special în anemiile feriprive refractare la tratamentul cu fier.

În anemii prin deficit al factorilor de maturare a eritrocitelor se folosește ciancobalamina (vitamina B_{12}), indispensabilă procesului normal de maturare a hematiilor. Nevoia zilnică de ciancobalamină a unui adult este de 1–2 μg. Aportul zilnic alimentar este de 5 μg. Pentru absorbția digestivă este necesară prezența factorului intrinsec secretat de mucoasa gastrică. Ciancobalamina, denumită factor extrinsec, se absoarbe numai sub forma unui complex cu factorul intrinsec. De aceea administrarea ciancobalaminei pe cale orală nu are efect cînd mucoasa gastrică este atrofiată sau cînd există leziuni importante intestinale. Ciancobalamina se administrează subcutanat sau intramuscular în doze de 50 μg/zi. Acidul folic are funcție importantă în hematopoeză. Nevoia zilnică la adult este de 0,1–0,6 mg. Din alimentație se ingeră zilnic 1,5 mg acid folic. Odată ajuns în organism, acidul folic se transformă în acid folinic, forma activă biologic, sub influența ciancobalaminei și a acidului ascorbic. Se folosește în combaterea unor tipuri de anemii din cursul sarcinilor, la copii sau în anemii medicamentoase; stimulează și formarea leucocitelor (leucopoeza).

V. și *Ciancobalamină*, *Folic, acid~*, *Vitamina C*.

ANTIARITMICE, grup de substanțe chimice folosite în combaterea tulburărilor de ritm cardiac (tahicardii, tahiaritmii). În acest scop se folosesc substanțe cu acțiuni diferite, și anume: sedative, hipnotice, tranchilizante (v. capitolele); antiaritmice sau antifibrilante propriu-zise, propranolol și bretilium (v. *Adrenolitice*), chinidină și clorochină (v. *Antimalarice*), lidocaină (v. *Anestezice*), fenitoină (v. *Anticonvulsivante*), procainamidă și diisopiramidă. O parte a structurilor chimice ale a. au fost arătate la capitolele respective. În fig. 1 sînt arătate structurile chimice ale unui

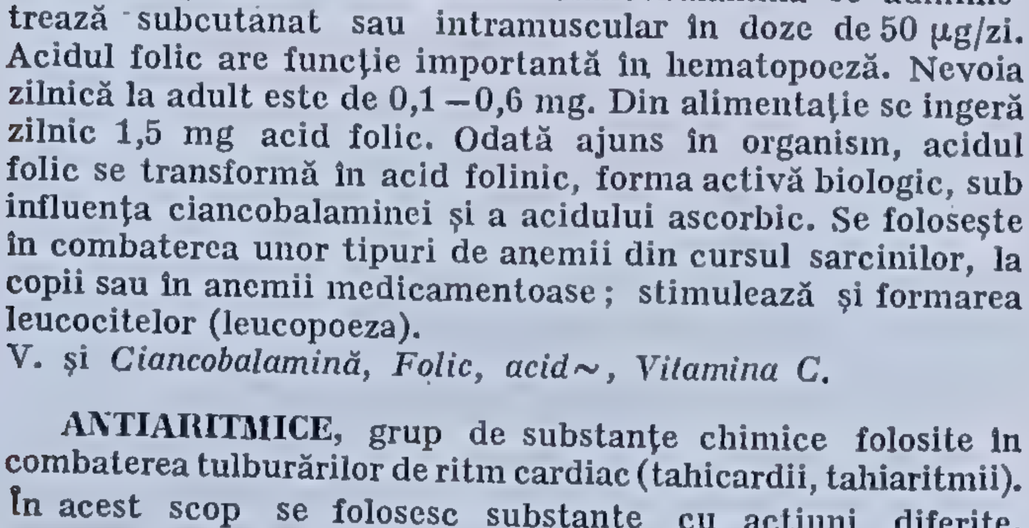


Fig. 1. Antifibrilante

adrenolitic (bretilium) care a fost inițial întrebuințat ca hipotensiv, ale procainamidei și diisopiramidei.

V. și *Hipnotice*, *Sedative*, *Tranchilizante*.

ANTIASTMATICE (bronhodilatatoare), grup de substanțe chimice utilizate pentru înlăturarea spasmului musculaturii bronșice. Spasmul musculaturii bronșice determină o boală caracteristică, denumită astmă. Combaterea acestei tulburări, ținînd seama de condițiile fiziologice și patologice care o produc, poate fi realizată prin substanțe bronhodilatatoare care acționează direct asupra musculaturii bronșice (derivați

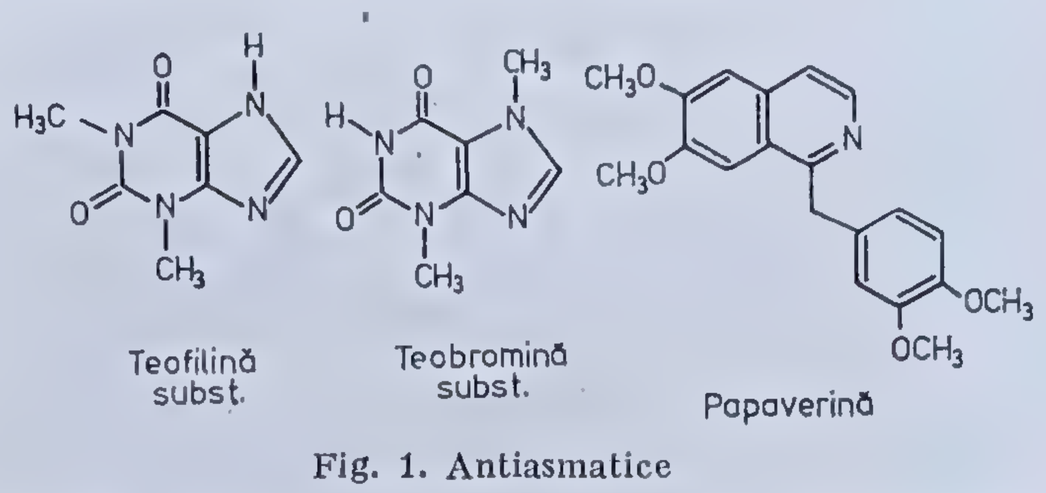


Fig. 1. Antiasmatice

purinici, fig. 1): papaverina, alcaloid cu structură benzilizochinolinică, nitriți (v. *Nitriți*, *Vasodilatatoare*).

Bronhodilatația se poate obține și cu substanțe adrenergice (adrenalină, efedrină, isoprenalină, orciprenalină, salbutamol, fenoterol, terbutilină). (*V.* și *Adrenergice*).

ANTIBIOTICE, substanțe chimice rezultate din activitatea metabolică celulară, avînd ca principală proprietate inhibarea dezvoltării sau distrugerea unor microorganisme; sînt incluse în această noțiune și substanțele obținute prin modificarea parțială sau reproducerea structurii a. naturale pe cale chimică sau/și biochimică. Acțiunea antibiotică se manifestă la concentrații mici și poate cuprinde grupe mari de microorganisme; a. sînt produse atît de microorganisme cît și de macroorganisme, plante și animale. Prezintă interes practic doar a. care, în general, îndeplinesc o serie de cerințe: pot fi obținute în condiții economic acceptabile, sînt relativ stabile la păstrare, sînt active față de microorganisme patogene, sînt puțin toxice. Termenul de *antibiotic* a fost folosit prima oară de Waksman, în 1942.

Istoric. Încă în 1885 savantul român V. Babeș a intuit și demonstrat că în fenomenul de inhibiție prin antagonism „un microorganism poate să elaboreze o substanță care să oprească dezvoltarea altui microorganism", sugerînd că substanțele respective ar putea fi utilizate în scopuri terapeutice, dar abia în anul 1928 Al. Fleming a observat și descris formarea și activitatea antibacteriană a penicilinei, iar în 1940 Florey și Chain au reușit izolarea substanței dintr-o cultură de *Penicillium notatum* demonstrînd potențialul ei terapeutic. Al doilea antibiotic de mare interes, streptomicina, a fost descoperit în 1944 de Waksman și Schatz. Valoarea practică deosebită a noilor substanțe în tratarea bolilor infecțioase a stimulat vaste programe de cercetare, care au dus la descoperirea pînă azi a cca 2000 de a. bine caracterizate, dintre care mai puțin de 75 au fost sau sînt folosite în terapia umană și veterinară și în alte scopuri, ceea ce permite controlul majorității bolilor infecțioase. Prezintă interes practic doar a. sintetizate de microorganisme, cele produse de plante și animale fiind deocamdată doar de interes științific. Dintre microorganismele producătoare de a. sînt importante trei grupe mari: bacteriile, ciupercile inferioare și actinomicetele. Era a. semnifică și crearea de noi tehnici de cercetare, de noi mijloace tehnice, într-un efort interdisciplinar complex: biologie moleculară, biologie aplicată, biochimie, chimie, microbiologie industrială, inginerie chimică, instalații etc.

Obținerea noilor antibiotice. Descoperirea de noi a. este o acțiune complexă, ce implică serioase eforturi umane și materiale. În prima etapă de lucru, din diverse medii naturale, în general din sol, iar în ultimii ani din biotopuri extreme, se izolează microorganismele care manifestă fenomenul de

antagonism față de alte microorganisme folosite ca organisme test, adesea patogene. În a doua etapă a lucrărilor, metaboliții izolați prin tehnici clasice sau prin cromatografie de lichide sînt cercetați în privința proprietăților biologice (toxicitate, acțiune față de diverse microorganisme ș.a.) și fizico-chimice. Pentru metaboliții selectați (**a.** potențiale) se ameliorează tulpinile producătoare (prin selecție, mutageneză, inginerie genetică), se optimizează condițiile de cultivare, se stabilesc tehnicile de izolare și purificare, se efectuează cercetări farmacologice preliminare, se caracterizează chimic substanța. În etapa următoare, pentru **a.** selectate se aprofundează cercetările farmaceutice și farmacologice în vederea autorizării produselor în conformitate cu prevederile legale, în paralel definitivîndu-se tehnologiile și pregătindu-se introducerea în fabricație.

A. semisintetice parcurg și ele etapele de control și cercetare farmaceutică și farmacologică prevăzute de reglementările legale.

Producerea industrială. Fabricarea **a.** implică o succesiune de faze tehnologice :

— Întreținerea microorganismului producător, prin cultivare pe medii de laborator, controlînd în special valoarea biologică (potențialul de biosinteză, cerințele nutritive ș.a.).

— Cultivarea industrială (precultură, cultură) în bioreactoare de oțel, de capacități variate (pînă la 300 m^3), sub agitare și aerare. Mediile de cultură conțin surse de carbon (hidrați de carbon, grăsimi ș.a.), surse de azot (subproduse proteice vegetale și/sau animale, săruri de amoniu ș.a.), fosfor, microelemente ș.a. Procesul de cultivare se conduce în condiții aseptice, pe durate variabile, la temperaturi, nivele de aerare, valori de *p*H, concentrații ale nutrienților etc., specifice fiecărei tulpini producătoare. **A.** fiind rezultatul metabolismului secundar, fără aparentă influență asupra metabolismului primar, cel care asigură funcțiile vitale (nutriția, creșterea, reproducerea), sînt produse cu randamente de conversie a substratului relativ mici. Astfel chiar în cazul tulpinilor înalt productive de penicilină, tetraciclină, streptomicină, eritromicină ș.a., numai 5—14% din substrat este transformat în **a.**, restul nutrienților fiind utilizați în scop trofic.

— Izolarea și purificarea au drept scop eliminarea balastului organic din mediul de cultură (celulele microorganismelor, resturi din materiile prime, alte produse ale metabolismului microbian) și obținerea **a.** în stare practic pură. În tehnologiile moderne, cu nivele ridicate de biosinteză (cca 30 g **a.**/litru), izolarea și purificarea este simplificată în raport cu începuturile fabricării **a.** (sub 1 g/litru). Schemele de izolare-purificare au în vedere proprietățile fizico-chimice ale substanțelor. Într-o primă etapă se separă celulele microbiene din lichidul de cultură care conține **a.** extracelular, prin filtrare sau centrifugare (peniciline, cefalosporină, eritromicină) ; cînd **a.** este parțial fixat de celulă, operația este precedată de eliberarea **a.** din miceliu prin tratamente chimice sau termice (tetraciclină, streptomicină). Filtratul obținut se prelucrează prin unul din procedeele clasice : — extracția lichid-lichid, exploatîndu-se variația solubilității în apă și solvenți organici cu modificarea gradului de ionizare (peniciline, macrolide) ; — extracția prin schimb ionic (aminoglicozide, peptide) ; — extracția solid-lichid, aplicată în special la **a.** intracelulare (nistatină, grizeofulvină) și la cele precipitabile din apă (tetracicline). Purificarea se realizează prin operații obișnuite de recristalizare. Modificarea chimică a **a.** („semisinteza") are drept scop „corectarea" structurilor naturale pentru a le conferi noi valori de interes terapeutic : modificarea spectrului de acțiune (ampicilină, cefotaxim), a biodisponibilității (amoxicilină, vibramicină), a toleranței toxice (rifamicine, dihidrostreptomicină), a rezistenței la enzime degradante (aminoglicozide, izoxazolilpeniciline, cefamicine). Se utilizează în general procedurile din chimia organică, cu restricții datorate labilității majorității **a.** În toate semisintezele se păstrează o parte a moleculei naturale, nucleul specific clasei respective de **a.** căruia i se cunosc atît pozițiile sau părțile compatibile cu schimbarea (poziția 6 în acidul 6-aminopenicilanic), cît și cele a căror modificare duce la pierderea activității **a.** (inelul β-lactamic al **a.** β-lactamic). În R.S.R., producerea industrială a **a.** a început în 1956, și a cunoscut o dezvoltare continuă (fig. 1), asigurînd necesarul intern la **a.** majore și creînd disponibilități importante pentru export.

Domenii de aplicare. **A.** se folosesc în medicina umană și veterinară, reușind în ultimele patru decenii, împreună cu chimioterapicele de sinteză, să revoluționeze terapia bolilor infecțioase, în special cele cu etiologie bacteriană și fungică. Un domeniu mai restrîns de aplicare al **a.** îl constituie terapia antivirală, antitumorală precum și antiparazitară.

A. se utilizează atît în scop curativ (combaterea infecțiilor instalate), cît și profilactic (prevenirea instalării unor infecții). **A.** pot acționa bacteriostatic, inhibînd multiplicarea microorganismelor (cloramfenicol, tetracicline, eritromicină) sau bactericid, avînd efect letal asupra microorganismelor (peniciline, cefalosporine, aminoglicozide, rifamicină).

Mecanismele prin care acționează antibioticele sînt variate, de la inhibarea sintezei peretelui celular al microorganismelor (penicilinele, cefalosporinele, bacitracina, cicloserina), la perturbarea permeabilității membranei citoplasmatice (aminoglicozidele), la inhibarea sintezei proteice (tetraciclinele, aminoglicozidele), care duc în final la blocarea multiplicării și chiar la distrugerea celulei microbiene.

Pentru a asigura eficacitate tratamentelor și a preveni sau limita efectele secundare (intoleranța la **a.**, inclusiv de tip alergic și apariția formelor rezistente la **a.** a microorganismelor patogene) administrarea **a.** se face numai sub prescripție medicală.

Spectrul de activitate al **a.** exprimă gama germenilor asupra cărora acționează și este caracteristic fiecărei substanțe. După acest criteriu, **a.** se clasifică în : — **a.** cu spectru larg : peniciline cu catenă polară, cloramfenicol, tetracicline ș.a. ; — **a.** active față de microorganisme Gram-pozitive : peniciline și cefalosporine, macrolide, bacitracină ș.a. ; — **a.** active față de microorganisme Gram-negative : aminoglicozide, polipeptide ; — **a.** active față de *mycobacterium* : aminoglicozide, macrolide ș.a. ; — **a.** antitumorale : antracicline (adriamicină ș.a.) ; — **a.** antifungice : macrolide polienе (nistatină, amfotericină B ș.a.), grizeofulvină.

Un domeniu de utilizare „nemedicală" a **a.** îl constituie zootehnia. Administrarea unor produse ca : bacitracina, flavomicina, tilozina și altele în hrana animalelor, în proporții de ordinul 5—20 ppm determină sporuri semnificative de creștere și îmbunătățește randamentele de conversie a hranei.

Principalele clase (grupe) de antibiotice. Aminoglicozide. Pentru structura chimică a acestor **a.** este caracteristică prezența unui ciclu alifatic bibazic hidroxilat, care poate fi streptidina (I), 1,3-diguanidino-2,4,5,6-tetrahidroxiciclohexan pentru familia streptomicinei, sau 2-deoxistreptamina (II), 1,3-diamino—4,5,6-trihidroxiciclohexan, ciclu de care sînt legate glicozidic mai multe zaharuri (majoritatea aminozaharuri). Streptomicina, primul **a.** aminoglicozidic descoperit, are structura (III). Alte **a.** din această clasă sînt : neomicina, kanamicina, paramomicina, gentamicina, sisomicina, tobramicina ș.a. Sînt substanțe cristaline, cu caracter bazic (datorat streptidinei sau 2-deoxistreptaminei și aminozaharurilor), formează cu acizii săruri stabile, cristaline, albe, solubile în apă. Sînt produse, în mare majoritate, de actinomicete. Spectrul lor antimicrobian este asemănător, cuprinzînd germenii Gram-negativi, acționează în același mod la nivelul ribozomilor și au efecte neuro-, nefro- și ototoxice asemănătoare, dar de intensități diferite. Deși caracteristica generală a grupului este acțiunea față de bacilul tuberculos, doar streptomicina se folosește larg în terapia tuberculozei. Studiile privind relațiile structură-activitate biologică efec-

tuate în ultimii ani, au permis cunoașterea mecanismelor de adaptare a microorganismelor la aceste a. (IV), ceea ce a făcut posibilă modificarea chimică sau biologică a compușilor naturali și obținerea de noi structuri (amikacina), cu toxicitate micșorată și cu rezistență îmbunătățită la inactivare enzimatică.

Antracicline. Aceste a. sînt glicozide ale derivaților de 7,8,9,10-tetrahidro-5,12-naftacenchinonă (v. *Adriamicina*). Sînt substanțe cristaline roșii, greu solubile în apă, solubile în solvenți organici. Principalii produși naturali diferă prin catena metilcetonică de la C—9, grupa metoxi de la C—4 și aminozaharuri, care poate fi daunozamina (VI), 3-amino-2,3,6-trideoxihexopiranoză, sau derivatul *N*-dimetilat, rhodozamina (VII). Se obțin prin biosinteză cu microorganisme din genul *Streptomyces*. Deși foarte toxice, sînt importante prin acțiunea antitumorală (adriamicina, doxorubicina), fiind utilizate în terapia cancerului uman alături de alte chimioterapice. Alte antracicline de biosinteză sînt: carminomicina, rhodomicina, citromicina. Sînt în studiu noi structuri „antraciclinice", de sinteză sau semisinteză, prognozele de obținere de noi produse superioare farmacologice fiind optimiste.

β-*Lactamice.* Din punct de vedere al structurii, pentru această clasă este caracteristic un ciclu β-lactamic, fie condensat cu un inel tiazolidinic, în peniciline (VIII) sau cu un inel dihidrotiazinic, în cefalosporine (IX), sau oxazolidinic, în acidul clavulanic (X), dehidropirolidină în tienamicine (XI), fie liber, în nocardicine (XII) și monolactame. Toate aceste structuri de bază se obțin prin biosinteză cu fungi, actinomicete și bacterii. Succesele deosebit de valoroase ale semisintezei în grupa penicilinei s-au repetat și în cazul cefalosporinelor, existînd speranțe și pentru celelalte a. β-lactamice. Pentru obținerea de structuri valoroase terapeutic sînt accesibile doar poziția 6, în cazul penicilinelor și pozițiile 3 și 7, în cazul cefalosporinelor. Sînt substanțe deosebit de labile, principalele degradări începînd cu deschiderea ciclului β-lactamic conform schemei. Marea calitate a a. β-lactamice o constituie toxicitatea deosebit de scăzută, completată de spectrul antimicrobian larg creat de varietatea structurală, încă neprecizată. Nu trebuie ignorate efectele secundare de tip alergic. Acțiunea antibiotică se realizează prin inhibarea sintezei peretelui celular bacterian. O serie de a. β-lactamice de largă utilizare sînt benzilpenicilina, ampicilina și cefazolina, iar de perspectivă par a fi cefotaxim și moxalactam.

Macrolide. Sînt a. conținînd un ciclu macrolactamic (12—26 atomi), legat glicozidic cu unul sau mai multe zaharuri sau aminozaharuri. Eritromicina (XIII), oleandomicina și spiramicina sînt principalele macrolide utilizate în terapia umană, iar tilozina (XIV), conținînd și două duble legături în ciclul alifatic, este folosită ca biostimulator și chimioterapic în zootehnie. Sînt substanțe cristaline albe, dau săruri cu acizii, au activitate față de germeni rezistenți la peniciline, streptomicină și tetracicline și toxicitate scăzută. Acționează prin inhibarea translocației ribozomale în timpul sintezei proteinelor. Sînt produse de streptomicete, semisinteza neoferind încă structuri mai valoroase terapeutic, cu excepția unor esteri ce maschează gustul amar prin insolubilizare în apă.

Macrolide poliene. Spre deosebire de macrolidele anterioare, conțin un sistem de duble legături conjugate: a. tetraene (v. *Amfotericine, Nistatină*), pentaene, hexaene, heptaene (v. *Amfotericine, Levocine*), sînt greu solubile în apă. Sînt valoroase prin acțiunea antifungică (nistatina, amfotericina B), unele prezentînd și acțiune antitumorală (levorina, amfotericina).

Macrolide ansamicinice. Sînt a. conținînd un ciclu macrolactonic, dintr-o catenă alifatică, avînd intercalat un sistem aromatic. Produsele naturale, biosintetizate de diverse actinomicete, nu au aplicabilitate practică, decît după modificări chimice prin semisinteză, cum este cazul rifamicinei, (XVI), obținută pe cale chimică din rifamicina B(XV), singură poziția 3 fiind deocamdată exploatată cu succes. Rifamicina este utilizată în special ca tuberculostatic major. Alte grupe de ansamicine studiate sînt streptovaricinile (potențial antitumorale, ca și rifamicinele) și tolipomicinele.

Polipeptide. Sînt a. cuprinzînd lanțuri peptidice (v. *Bacitracina, Gramicidina, Colimicina, Polimixina*), produse în special de bacterii. Sînt incluse în această clasă și cromoproteinele (v. *Actinomicine*). O parte din aminoacizii componenți au configurație nenaturală. Aceste a. sînt în general amestecuri de mai multe componente, cu structuri și proprietăți asemănătoare. Sînt în general active asupra germenilor Gram-pozitivi și Gram-negativi. Sînt relativ toxice, dar neresorbîndu-se pe cale orală, se utilizează în infecții ale tubului digestiv. Actinomicinele sînt interesante pentru acțiunea antitumorală. Bacitracina se utilizează și ca biostimulator de creștere în zootehnie.

Tetracicline. Formează o clasă de a. corespunzînd structurii generale din figură. Sînt substanțe cristaline, de culoare galbenă, cu caracter amfoter, formînd săruri cu acizii sau cu bazele. Cu ionii metalici formează chelați. Sînt produse relativ stabile. Sînt foarte asemănătoare ca spectru antimicrobian și ca efecte secundare. Diferă în principal prin absorbție, durată de acțiune și posibilitate de administrare parenterală. Sînt a. bacteriostatice cu spectru larg, cu acțiune față de bacterii Gram-pozitive și Gram-negative, micobacterii, (*Mycoplasma, Rickettsia*), actinomicete. Principalii membri ai clasei (tetraciclina, clortetraciclina, demetilclortetraciclina), se obțin prin biosinteză, cu tulpini de *Streptomyces aureofaciens* și *Str. rimosus* (oxitetraciclina), iar ceilalți, prin semisinteză.

A. de importanță practică (cloramfenicol, grizeofulvină, flavomicină ș.a.) mai sînt și în alte clase structurale de mai mică cuprindere.

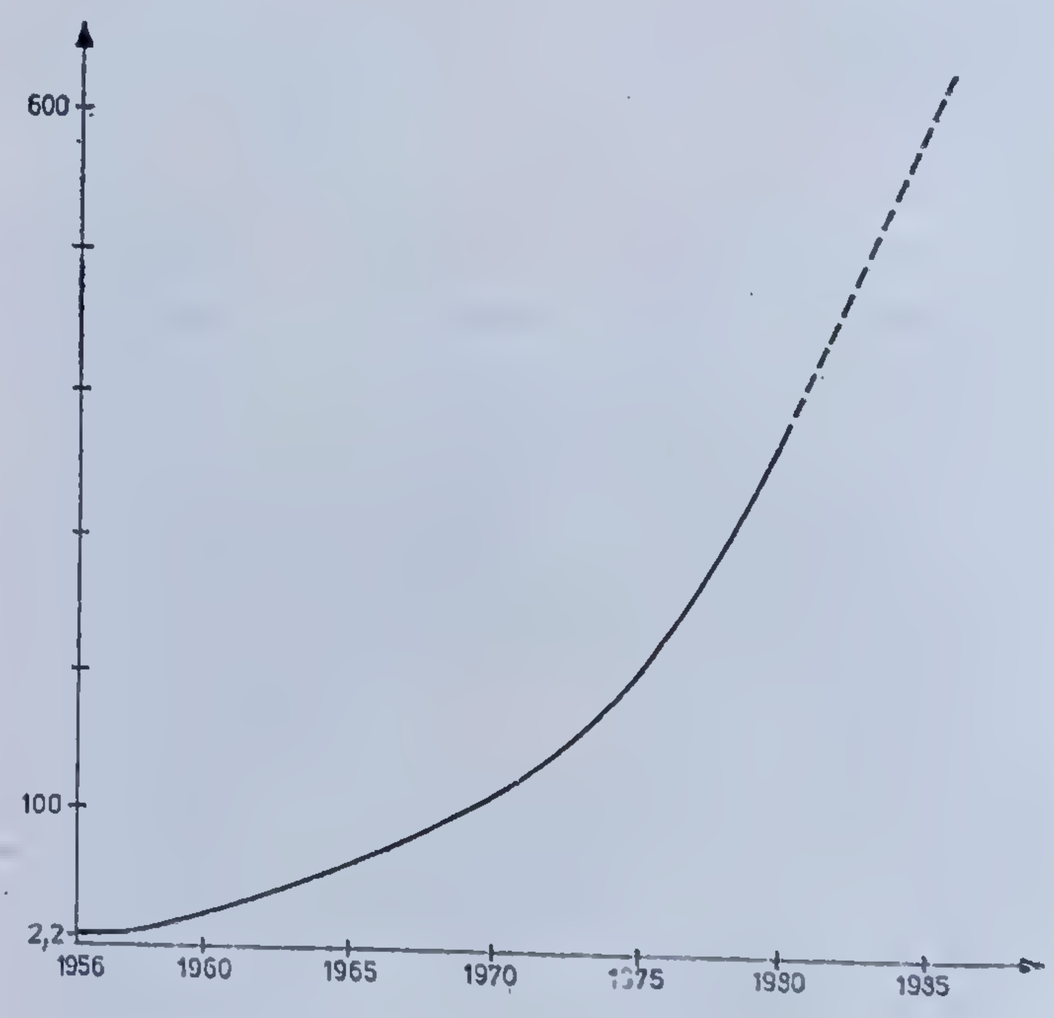
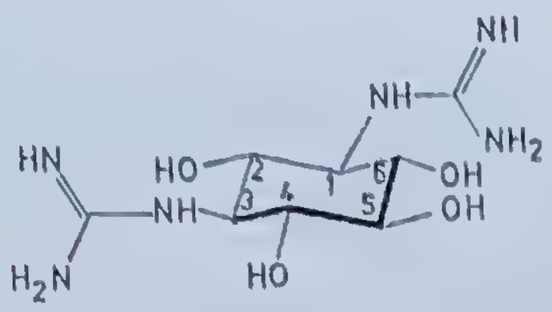
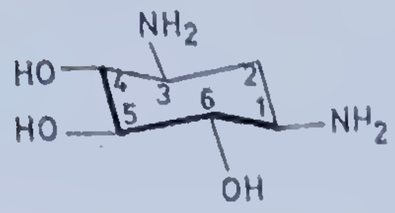


Fig. 1. Dinamica producției fizice de antibiotice în R.S.R. (t substanță activă)

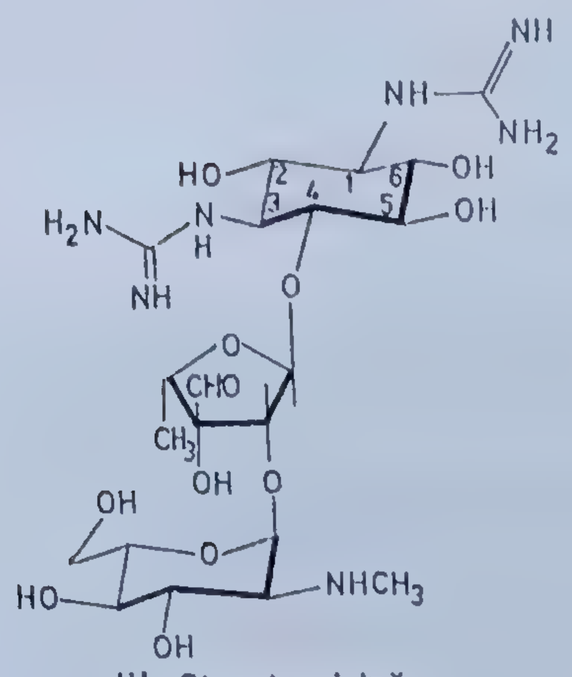
Bibl.: Ciorănescu, E., *Medicamente de sinteză*, Ed. Tehnică, București, 1966; Dobrescu, D., *Farmacoterapie*, Ed. Medicală, București, 1981; Cionga, E., Avram, L., *Medicamente chimioterapice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978.



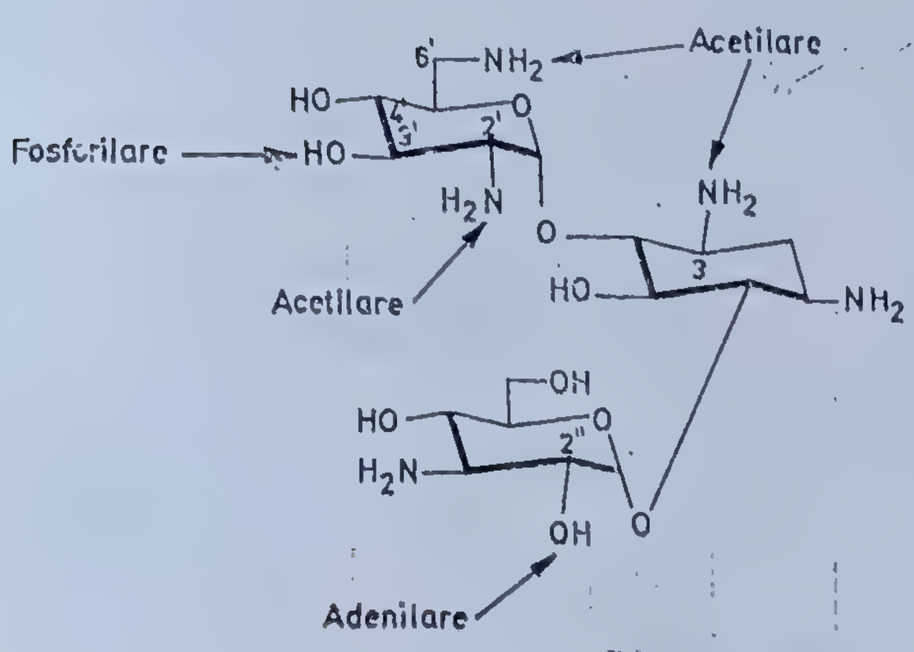
I. Streptidină



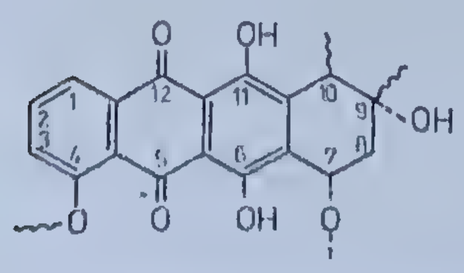
II. 2-Deoxistreptamină



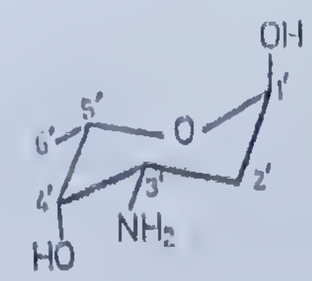
III. Streptomicină



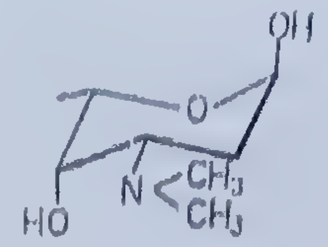
IV. INACTIVAREA ENZIMATICĂ A KANAMICINEI



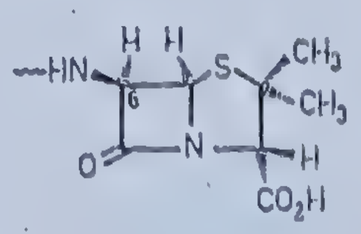
V Tetrahidro-naftacenchinonă



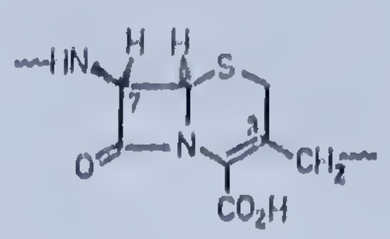
VI Daunozamină



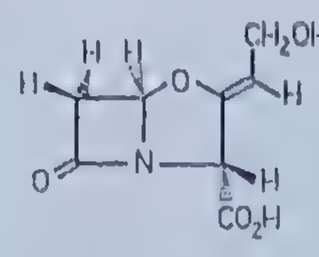
VII Rhodozamină



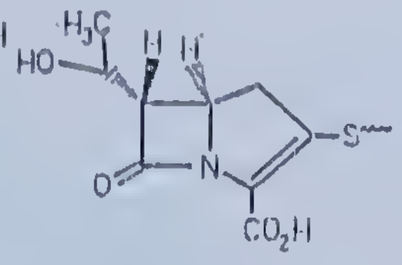
VIII



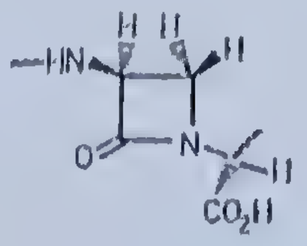
IX



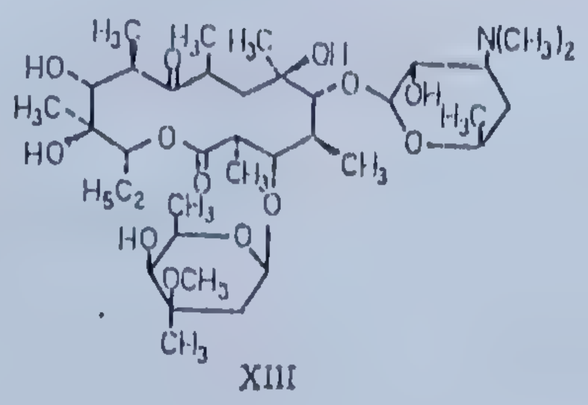
X



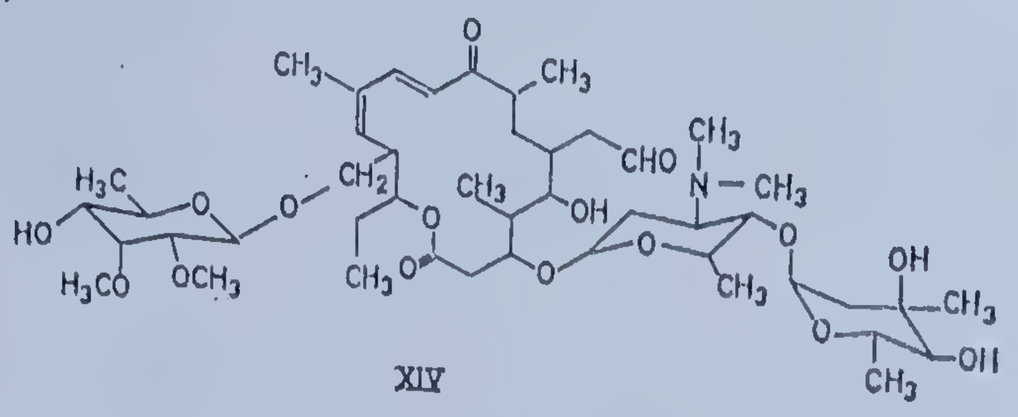
XI



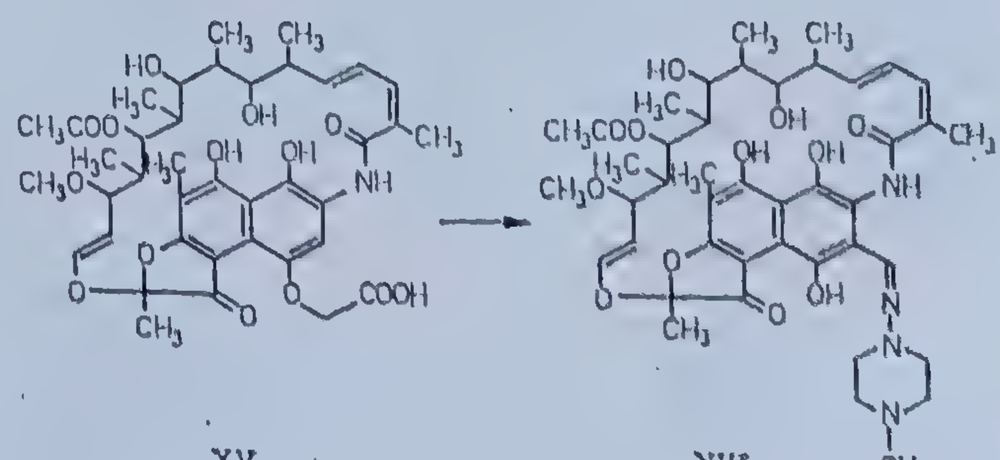
XII



XIII

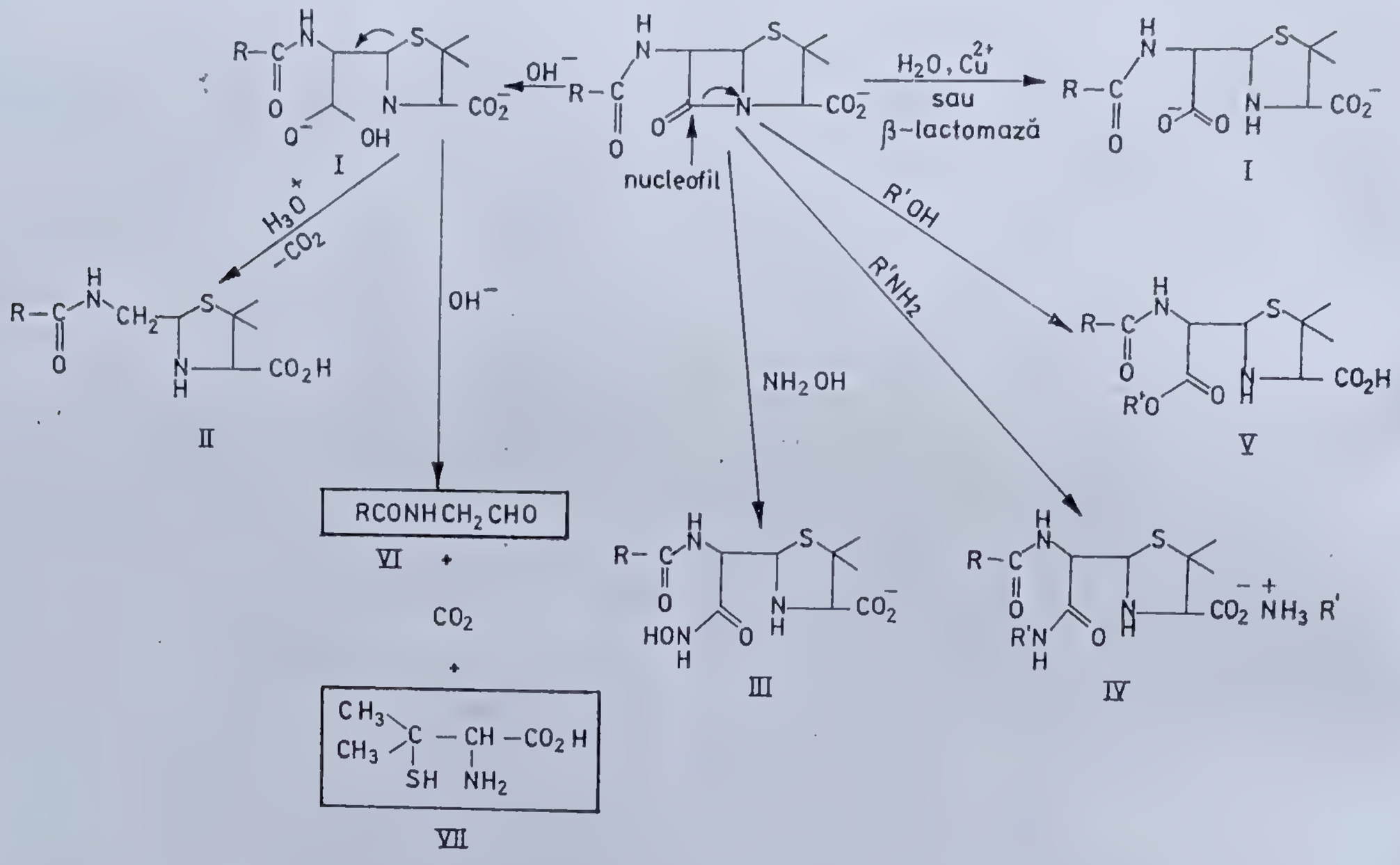


XIV

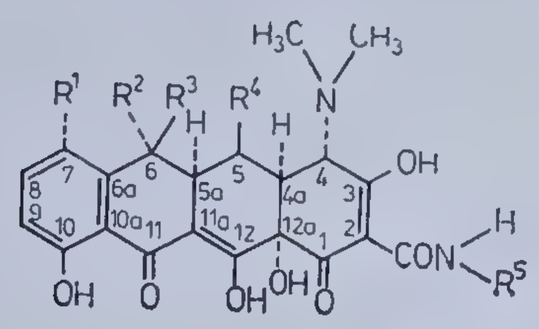


XV XVI

Fig. 2. Principalele clase de antibiotice



REACȚII DE DEGRADARE ALE PENICILINELOR ÎN SOLUȚII



Tetracicline

	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Denumire uzuală
Tetraciclina	H	CH_3	OH	H	H	
7-Clortetraciclina	Cl	CH_3	OH	H	H	Aureomicină
5-Hidroxitetraciclina	H	CH_3	OH	OH	H	Oxitetraciclină
7-Clor-6-demetiltetraciclina	Cl	H	OH	H	H	Demeclociclină
6-Deoxi-6-demetil-6-metilen-5-hidroxitetraciclina	H	$=CH_2$	—	OH	H	Metaciclină; Rondomicină
6-Deoxi-5-hidroxitetraciclina	H	CH_3	H	OH	H	Doxiciclină; Vibramicină
7-Dimetilamino-6-deoxi-6-demetiltetraciclina	$-N(CH_3)_2$	H	H	H	H	Minociclină
N-(1-Pirolidinometil)tetraciclină	H	CH_3	OH	H	CH_2N	Solvocilin; Tetraverin; Reverin

ANTICANCEROASE, grup de substanțe chimice denumite și antimitotice, citostatice ori antitumorale, care împiedică multiplicarea celulelor neoplazice, producînd oprirea evoluției cancerului, limitarea sau regresiunea procesului malign. În cercetările chimice și farmacologice de selecționare a substanțelor a. se urmărește ca acestea să aibă acțiune electivă și acțiune specifică. Prin acțiune electivă se înțelege un puternic efect asupra celulelor tumorale și lipsa efectelor toxice pentru gazdă (organism). Acțiunea specifică se referă la acțiune directă asupra diferitelor tipuri de celule cance-

ronse. Pînă în prezent, aceste deziderate nu au fost pe deplin îndeplinite, astfel că citostaticele produc frecvent efecte adverse nedorite, caracterizate prin efecte toxice asupra celulelor organismului gazdă, care se multiplică intens (organe hematopoetice — leucopenie, epiteliul tubului digestiv-ulcerații, organe genitale-hipofuncții, firul de păr-alopecie, celule embrionare-teratogenie). În tratamentul afecțiunilor maligne se utilizează, alături de citostatice, intervențiile chirurgicale și radioterapia. Eficacitatea terapeutică a citostaticelor poate fi crescută prin tehnici de administrare adecvate (perfuzii regionale), prin structuri complexe cuprinzînd grupări citotoxice alături de grupări vectoare (substanțe active care ușurează pătrunderea grupului citotoxic în țesutul tumoral) și grupări de dirijare (aminoacizi, vitamine și alte substanțe), cu electivitate pentru anumite celule sau țesuturi. Chimioterapicele folosite ca anticanceroase sînt arătate în fig. 1.

bostatul, medicament propus de Institutul de endocrinologie C. I. Parhon, este obținut prin grefarea unei azotiperite pe nucleul stilbestrolului. Cercetări chimice și farmacologice au dovedit acțiunea anticanceroasă la diverse alte structuri arătate în fig. 5. O serie de izotopi radioactivi sînt utilizați pentru acțiune citotoxică : fosfor-32, aur-198, iod-131 și 125, cobalt-60, sub formă de săruri (v. *Izotopi radioactivi*). Produsul românesc IOB 82 propus de Institutul Oncologic București este acidul 3-bis(2-cloroetil)amino-4-metilbenzoic. După mecanismul de acțiune, substanțele anticanceroase pot fi împărțite în două mari categorii :

substanțe alchilante (beta-cloroetilamine-azotiperite, etilenimine, esteri sulfonici), structuri chimice care blochează radicalii activi ai proteinelor —COOH, —NH_2, —OH, —SH, determinînd tulburări în nucleele celulelor tumorale traduse prin fenomene citotoxice ; substanțele alchilante sînt toxice mitotice și datorită asemănării cu efectul radioterapiei sînt numite și radiomimetice ;

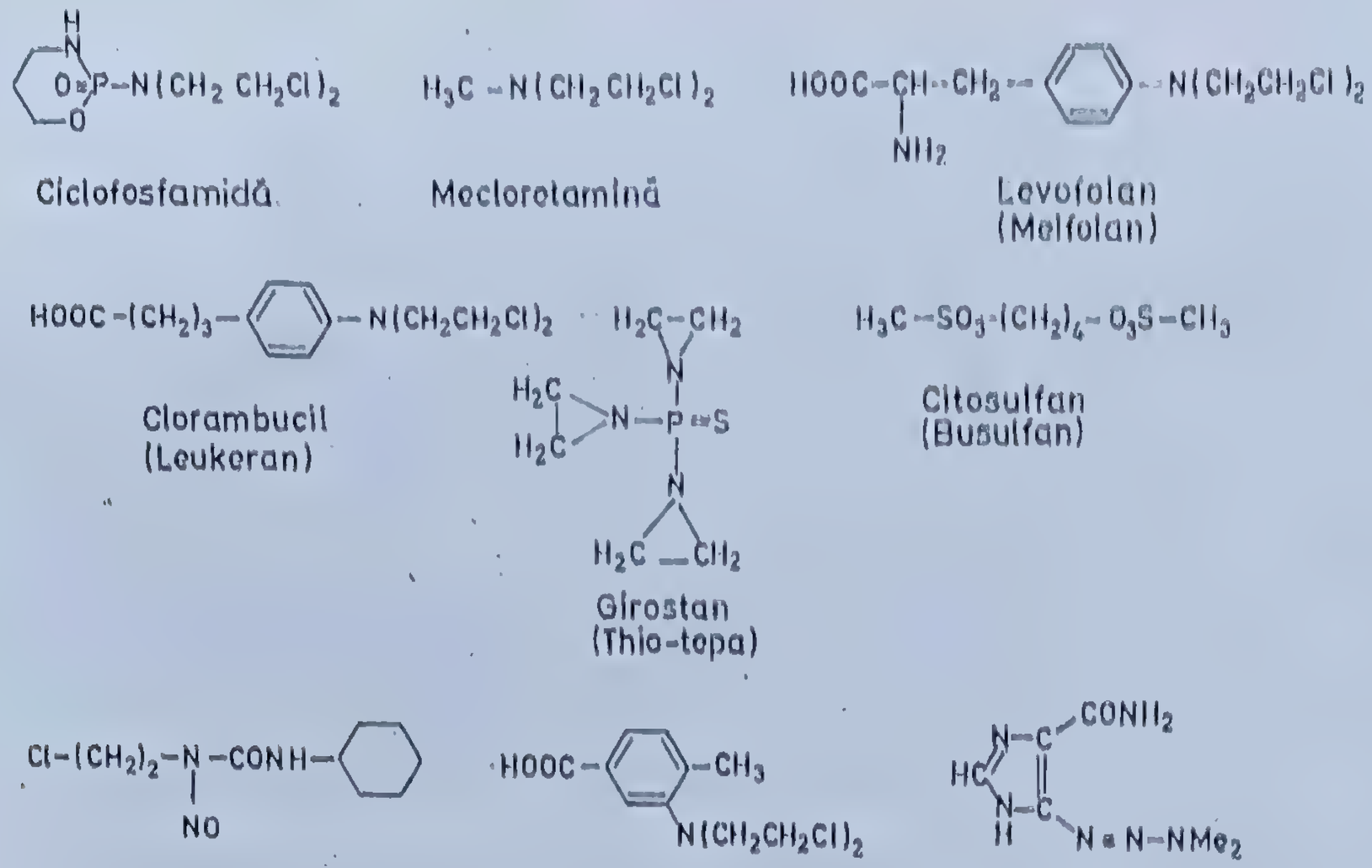
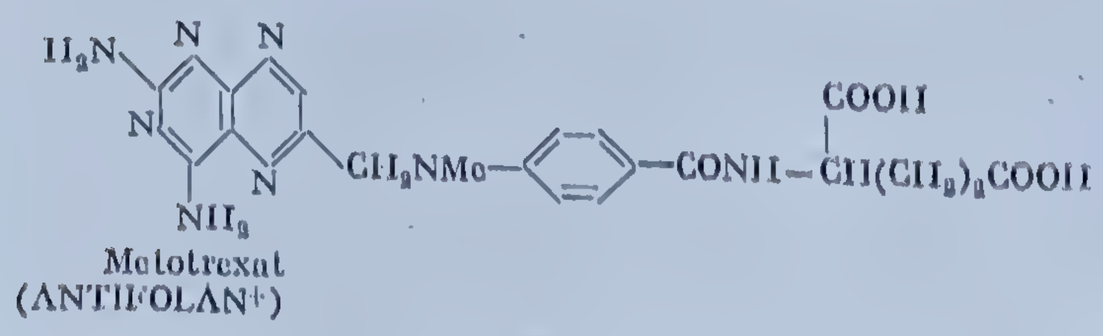


Fig. 1. Anticanceroase alchilante



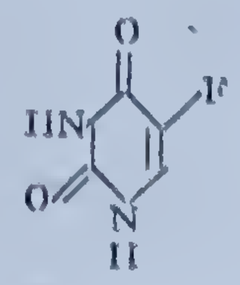


Fig. 2. Antimetaboliți

S-a putut dovedi acțiunea citotoxică-citostatică a unor alcaloizi (vincristina, vinblastina, colchicina, podofilotoxina) a unor antibiotice și hormoni (fig. 3, 4).
Dintre hormoni au dovedit acțiune anticanceroasă adrenocorticosteroizii, întrebuințați împreună cu radioterapia (v. *Corticosteroizi*), hidroxiprogesteron (v. *Progesteroni*), androgeni (v. *Androgeni*) și estrogeni (v. *Estrogeni*). Stilbestrolul, medicament propus de Institutul de endocrinologie C. I. Parhon, este obținut prin grefarea unei azotiperite pe nucleul stilbestrolului. Cercetări chimice și farmacologice au dovedit acțiunea anticanceroasă la diverse alte structuri arătate în fig. 5. O serie de izotopi radioactivi sînt utilizați pentru acțiune citotoxică : fosfor-32, aur-198, iod-131 și 125, cobalt-60, sub formă de săruri (v. *Izotopi radioactivi*). Produsul românesc IOB 82 propus de Institutul Oncologic București este acidul 3-bis(2-cloroetil)amino-4-metilbenzoic. După mecanismul de acțiune, substanțele anticanceroase pot fi împărțite în două mari categorii :

substanțe antimetabolice, structuri chimice care prezintă analogii structurale cu metaboliții fiziologici — baze purinice, baze pirimidinice, acid folic, aminoacizi — și care prin acțiune antimetabolică inhibă formarea acizilor nucleici și a proteinelor, împiedicînd indirect diviziunea celulară, tulburări traduse prin acțiune citostatică (fig. 2).

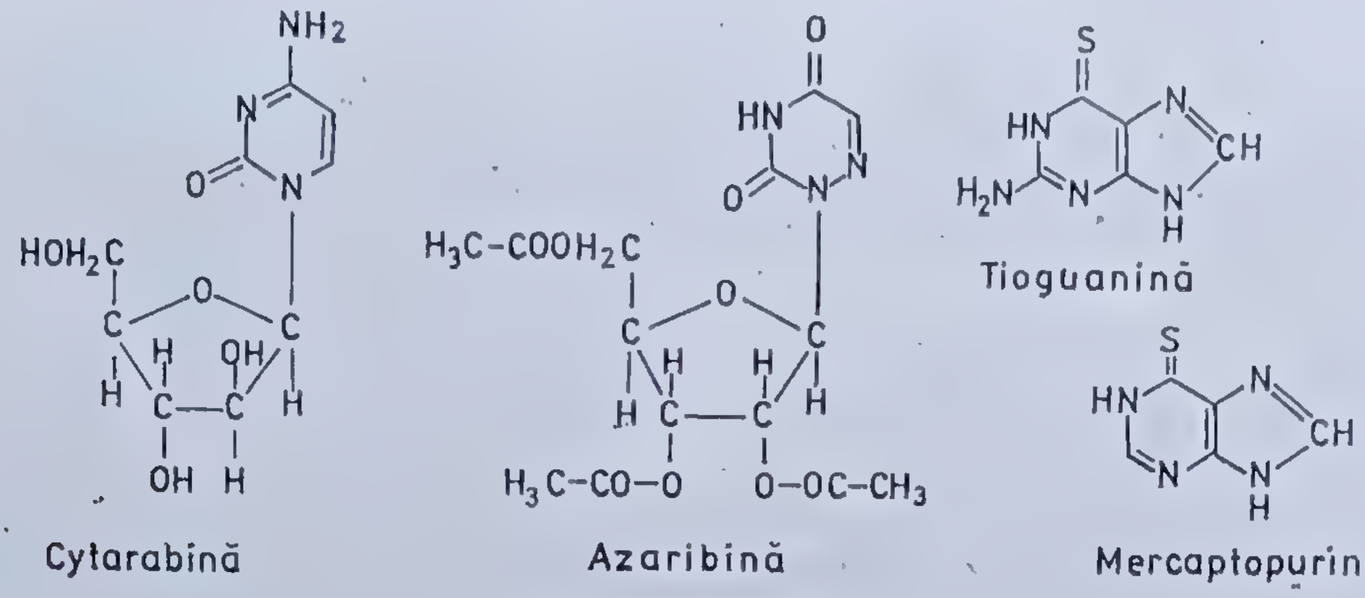


Fig. 2 (continuare)

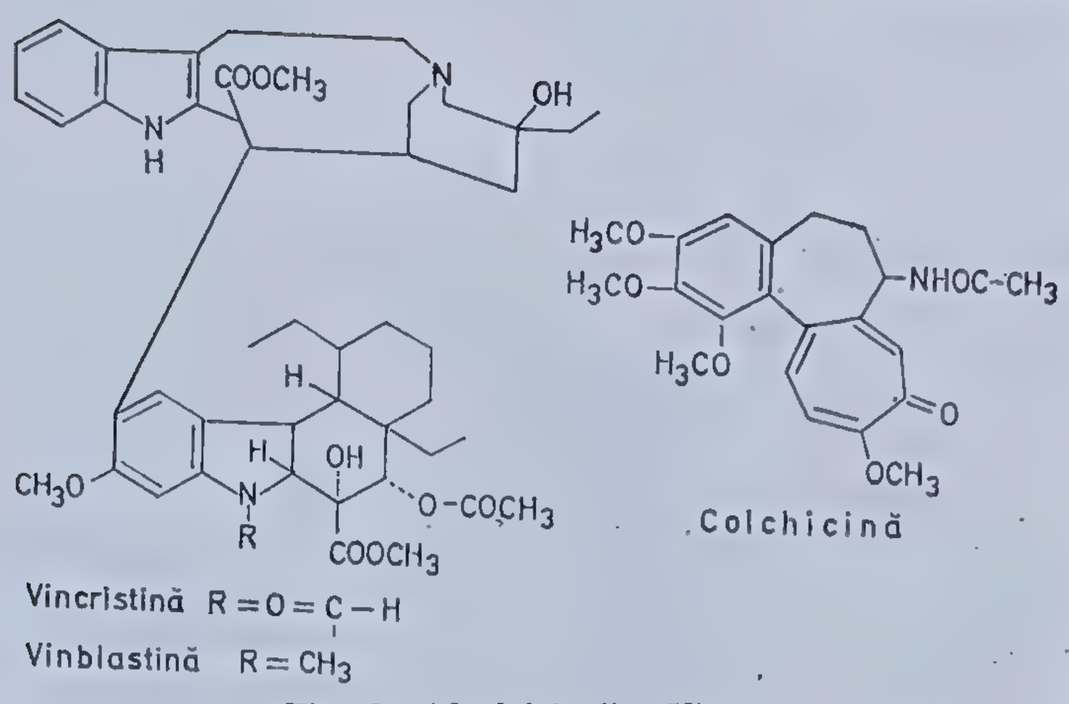


Fig. 3. Alcaloizi din Vinca

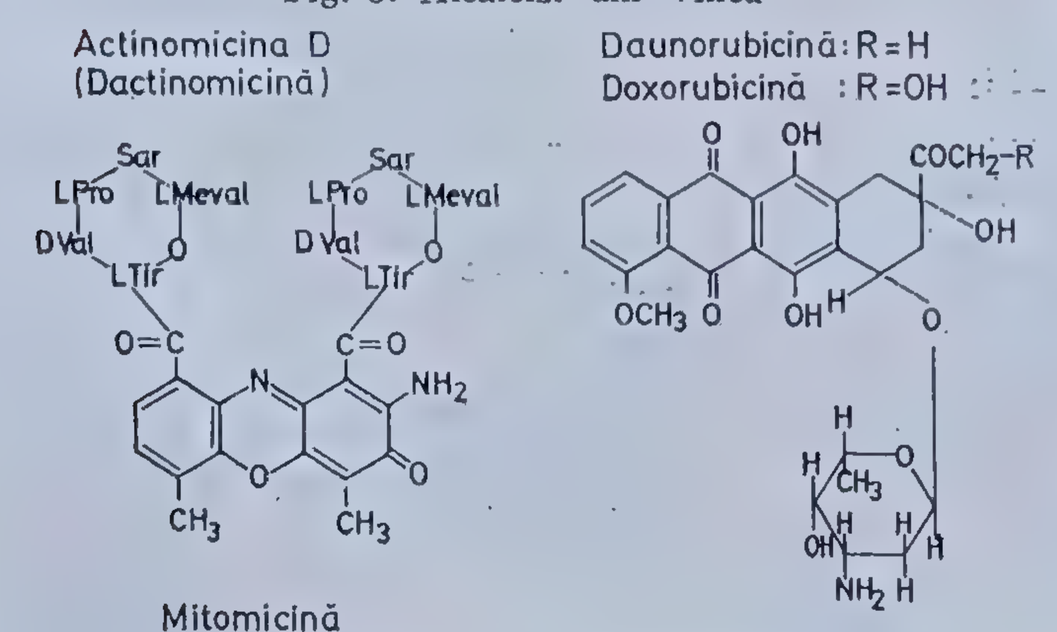


Fig. 4. Anticanceroase antibiotice

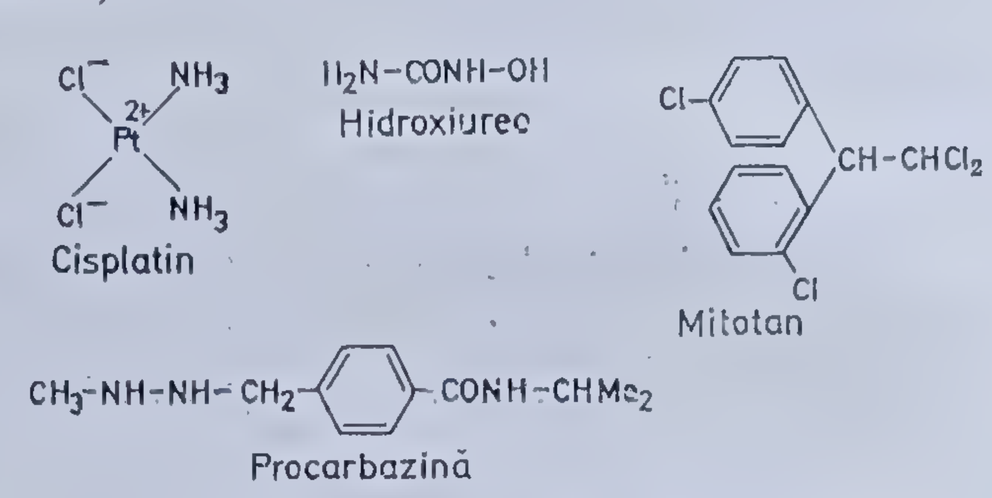


Fig. 5. Anticanceroase diverse

ANTICOAGULANTE, grup de substanțe chimice care întîrzie sau împiedică coagularea sîngelui, utilizate în prevenirea și tratamentul trombozelor și emboliilor arteriale (tulburări de coagulare ale sîngelui), precum și în flebite (boli ale venelor), ateroscleroză, chirurgie cardiacă și vasculară.

În 1922, Howell descrie un mucopolizaharid solubil în apă, cu proprietăți anticoagulante, pe care îl numește heparină. Ulterior s-a dovedit că heparina constituie anticoagulantul fiziologic, fiind conținută de celulele din peretele vaselor mici din plămîni, ficat, splină, rinichi. Concentrația sa în sînge (heparinemia normală) este de 0,01—9 μ %. Din punct de vedere chimic, heparina este un ester polisulfuric al mucoitinei, substanță formată din polimerizarea unor

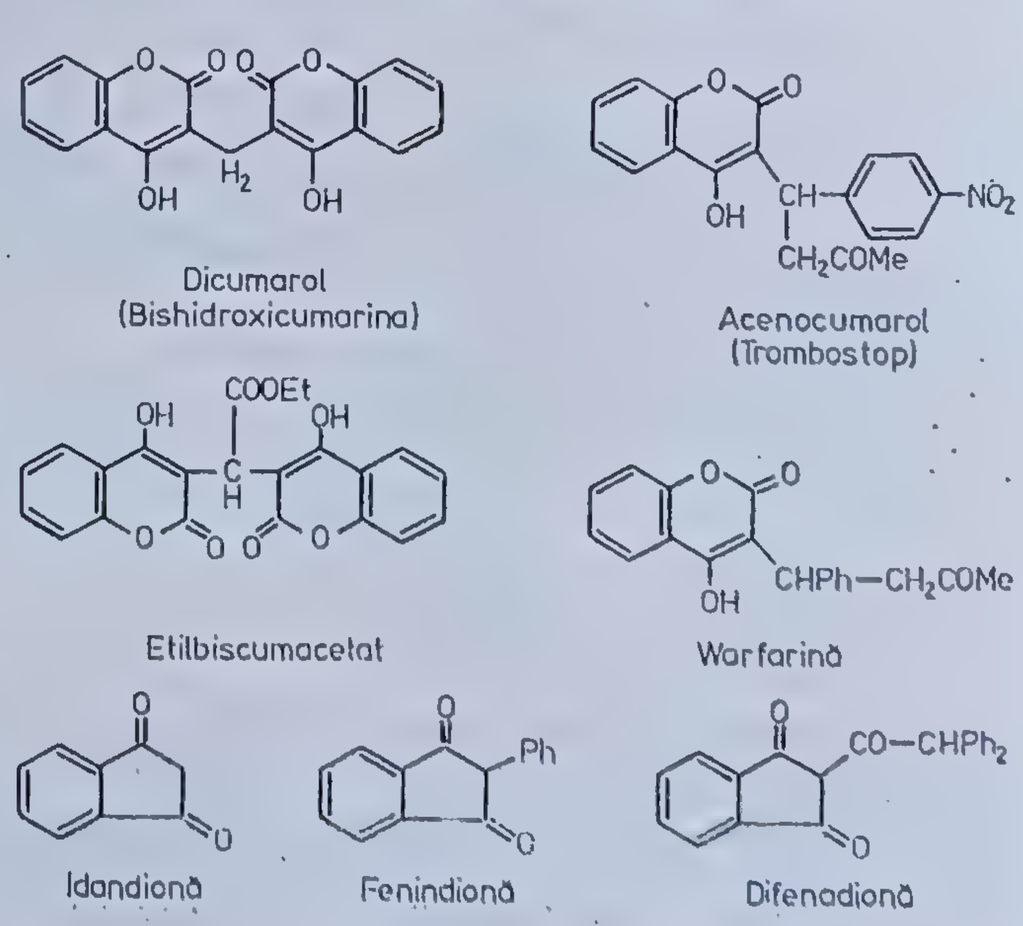


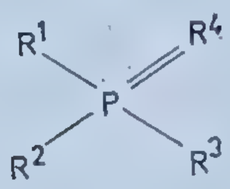
Fig. 1. Anticoagulante.

unităţi monomere care conţin glucozamină şi acid glucuronic. Mucoitina este esterificată cu acid sulfuric, acţiunea anticoagulantă fiind proporţională cu gradul de esterificare. Heparina are o greutate moleculară de circa 15 000. Se obţine prin extracţie din plămîn de bovine sau intestin de porc. Heparina se administrează numai injectabil (administrată oral nu se absoarbe) (v. *Heparină*).
În 1939, Campbell şi Link identifică într-o specie de sulfină, plantă ce creşte în Canada, un agent hemoragic bishidroxicumarină (dicumarol). Ulterior vor fi sintetizaţi diferiţi derivaţi cu acţiuni îmbunătăţite, arătaţi în fig. 1. Dintre aceştia, warfarina, sintetizată în 1944, este utilizată ca raticid. În ţara noastră se sintetizează acenocumarol (Trombostop) şi warfarină.

ANTICOLINESTERAZICE. Colinesterazele sînt enzime care cataliczează hidroliza acetilcolinei în colină şi acid acetic. **A.** sînt ,substanţe chimice care inhibă colinesterazele, formînd cu acestea un complex mai mult sau mai puţin reversibil în funcţie de substanţă.
A. ireversibile sînt utilizate ca insecticide, pentru om avînd o importanţă numai din punct de vedere toxicologic (intoxicaţii prin imprudenţă). Din punct de vedere chimic, **a.** ireversibile sînt derivaţi organofosforici (fig. 1). Intensitatea acţiunii inhibitoare a derivaţilor organofosforici este dependentă de tăria legăturii radicalului acid cu atomul de fosfor. Atomul de fosfor se liberează în organism, realizînd fosforilarea colinesterazei şi inactivarea ei. Durata acţiunii derivaţilor organofosforici este lungă. Refacerea unei noi cantităţi de colinesterază necesită în sînge 10—20 zile.
A. reversibile sînt utilizate în terapeutică (Fig. 2). Administrate la om, ele determină eliberare de mediator chimic (acetilcolină) în cantitate mai mare ca cea fiziologică, prin împiedicarea hidrolizei acetilcolinei. Apar drept urmare efecte colinergice utilizabile în unele afecţiuni nervoase (miastenie) sau ca anticurarizante.
V. şi *Colinergice, Colinolitice, Insecticide.*

ANTICONVULSIVANTE, grup de substanţe chimice care diminuează sau suprimă convulsiile întîlnite în diferite stări patologice (epilepsie, tumori cerebrale, edem cerebral etc.). Se mai numesc antiepileptice.

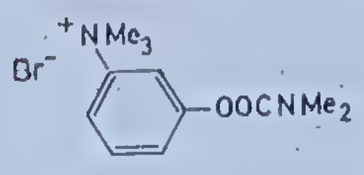
Epilepsia cuprinde un grup de tulburări cronice ale sistemului nervos central caracterizate prin apariţia de episoade motorii (convulsii) sau fenomene anormale senzoriale, de origine psihică sau vegetativă. Episoadele motorii sau senzoriale sînt întovărăşite de modificări ale descărcărilor electroencefalografice. Statistic, epilepsia afectează 3—6 la 1000 din populaţia lumii (1978). Se vorbeşte de o epilepsie idiopatică, ale cărei cauze nu sînt cunoscute, şi de o epilepsie secundară sau simptomatică, determinată de diferite fenomene patologice (traumatisme, neoplasme cerebrale, infecţii, tulburări vasculare cerebrale). **A.** combat convulsiile de orice natură. **A.** aparţin din punct de vedere chimic la numeroase structuri incluzînd barbituricele (primul anticonvulsivant utilizat în terapeutică a fost fenobarbitalul (luminal), hidantoine, oxazolidindione, succinimide. După 1965, cercetări chimice au descoperit noi clase de **a.** şi anume benzodiazepine, carbamazepina şi un acid carboxilic ramificat — acidul valproic



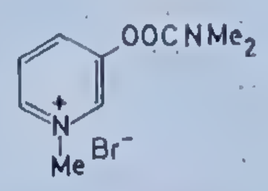
Denumire	R	R^2	R^3	R^4
Fluostigmina	izopropil	izopropil	fluor	O
Tabun	dimetil amino	etoxi	cian fluor	O O
Sarin	metil	propil	fluor	O
Soman	metil	metilizobutil	p-nitrofenoxi	O
Paraoxon	etoxi	etoxi	*p*-nitrofenoxi	S
Paration	etoxi	etoxi	S-(2-trimetilamino-	
Ecotiofat	etoxi	etoxi	etil)	O

Fig. 1. Anticolinesterazice ireversibile organofosforice

Neostigminã (Miostin)



Piridostigminã



Edrofoniu

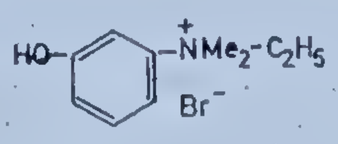
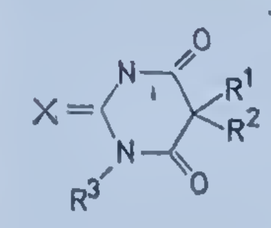


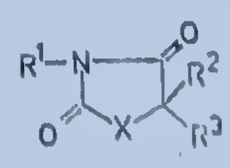
Fig. 2. Anticolinesterazice reversibile

Structurile **a.** sînt arătate în fig. 1, 2, 3. Fenitoina, Primidona şi Trimetadiona (Trepal) se fabrică în ţară.



Denumirea	R^1	R^2	R^3	X
Fenobarbital	C_2H_5	C_6H_5	H	O
Mefobarbital	C_2H_5	C_6H_5	CH_3	O
Metobarbital	C_2H_5	C_2H_5	CH_3	O
Primidonă	C_2H_5	C_6H_5	H	H_2

Fig. 1. Anticonvulsivante barbiturice



Denumirea	R^1	R^2	R^3	X
	Hidantoine			
Fenitoină	H	C_6H_5	C_6H_5	NH
Mefenitoină	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	NH
Etotoină	C_2H_5	H	C_6H_5	NH

Fig. 2. Anticonvulsivante

Succinimide				
Etosuximidă	H	CH_3	C_2H_5	CH_2
Metosuximidă	CH_3	CH_3	C_6H_5	CH_2
Fensuximidă	CH_3	H	C_6H_5	CH_2
Oxazolidine				
Trimetadionă (Trepal)	CH_3	CH_3	CH_3	O
Derivați de aciluree				
Fenacetamida	H	H	C_6H_5	NH_2

Fig. 2 (continuare)

Clonazepam (Benzodiazepină) Carbamazepina Acid valproic

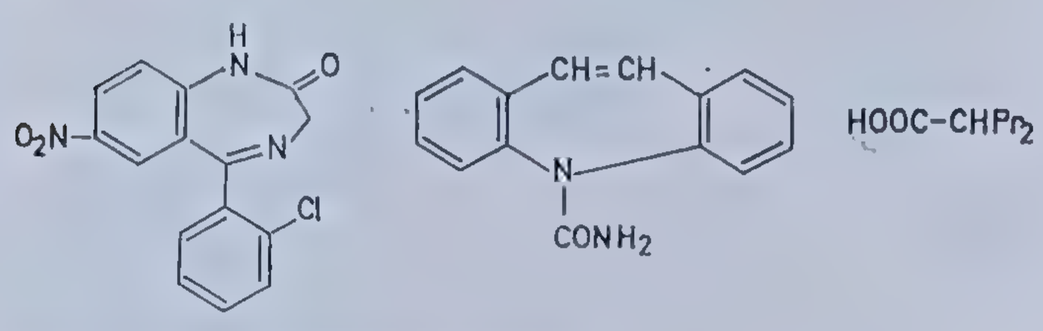


Fig. 3. Anticonvulsivante diverse

ANTIDETONANȚĂ, rezistență la detonație a combustibilului motoarelor cu explozie. După aprinderea amestecului carburant, în cilindrii motoarelor cu ardere internă, frontul flăcării acționează ca un piston care comprimă amestecul carburant încă nears, provocînd o creștere a temperaturii acestuia. Cînd amestecul carburant atinge temperatura de autoaprindere a hidrocarburilor, se produce aprinderea acestora, chiar înainte ca ele să fi venit în contact cu frontul flăcării, rezultînd centre de aprindere explozivă în toată masa amestecului gazos, care fac ca durata de aprindere să fie mai scurtă decît durata mișcării pistonului în completarea cursei de compresiune. Formarea centrelor de aprindere explozivă este favorizată de apariția peroxizilor și aldehidelor ce apar în urma reacțiilor complexe de oxidare care au loc în amestecul comprimat. Această ardere instantanee, cu o viteză de propagare de circa 10 ori mai mare decît viteza medie a pistonului (deci de circa 300 m/s față de 30 m/s) produce o creștere bruscă a presiunii care se manifestă asupra organelor motorului ca o lovitură de ciocan, fenomenul fiind denumit ardere detonantă sau detonație. Deoarece detonația este un fenomen chimic care depinde de natura combustibilului și de adaosurile de inhibitori, o măsură a intensității acesteia o poate constitui tocmai a. Cu cît a. este mai mare, cu atît intensitatea detonației este mai mică. O măsură a a. hidrocarburilor lichide și, în general, a combustibililor lichizi pentru motoarele cu aprindere cu scînteie este unitatea convențională denumită cifră octanică (C.O.). Ea a fost stabilită în raport cu două hidrocarburi etalon : izooctanul (2, 2, 4-trimetilpentanul), căruia i s-a atribuit cifra octanică 100, și *n*-heptanul, care este foarte detonant și căruia i s-a atribuit cifra octanică 0. Cifra octanică reprezintă procentul în volume de izooctan dintr-un amestec de izooctan cu *n*-heptan, care are aceeași tendință la detonație (deci aceeași a.) ca și combustibilul de încercat, determinarea efectuîndu-se în condiții standardizate.

Bibl.: Aramă C., Grünwald B., *Motoare cu ardere internă,* Ed. Tehnică, București, 1966 ; Ioanesi N., Teșcan V., Conrad M., *Analize de laborator în prelucrarea țițeiului,* Ed. Tehnică, București, 1966 ; Suciu G., Țunescu R., *Ingineria prelucrării hidrocarburilor,* vol. I, Petrol-Petrochimie, Ed. Tehnică, București, 1973.

ANTIFUNGICE, grup de substanțe chimice capabile să împiedice multiplicarea ciupercilor patogene sau să le omoare. Multe din aceste substanțe sînt antiseptice și dezinfectante (iod, acid benzoic, acid salicilic, rezorcină, beta-naftol, violet de gențiană) (v. *Antiseptice*). O altă categorie de a. sînt cele care se administrează extern în micoze cu localizare cutanată, din care fac parte acizii grași și sărurile lor (acid undecilenic), derivații de imidazol, tolnaftat, haloprogin, buclosamid (fig. 1.)

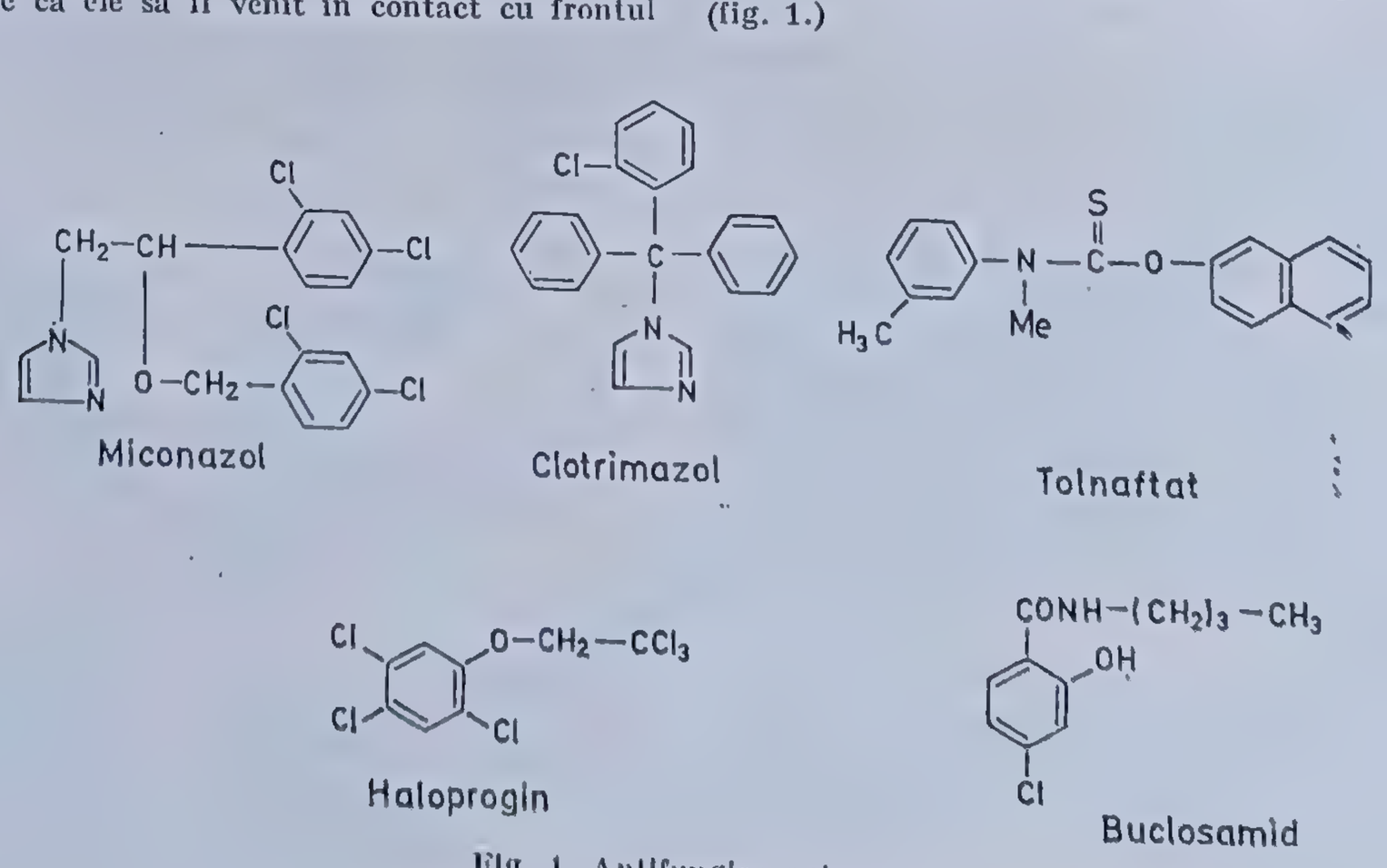
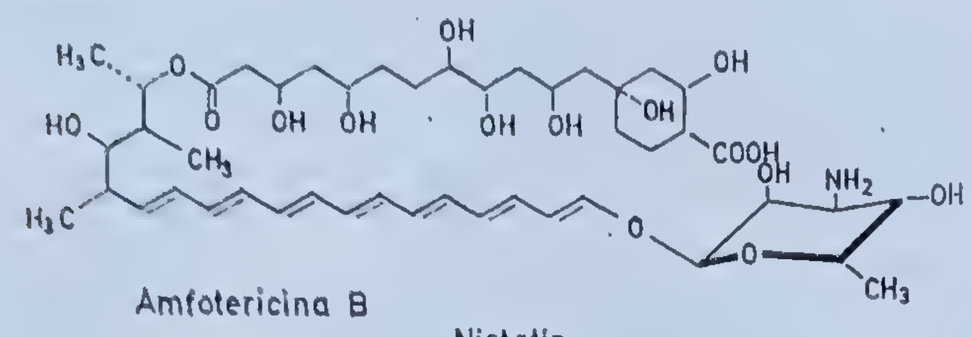


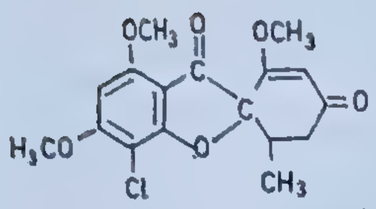
Fig. 1. Antifungice externe

Agenţii antifungici propriu-zişi sînt cei care se administrează intern şi extern, în mare majoritate antibiotice (nistatină, grizeofulvină, amfotericină B) (fig. 2). V. şi *Antibiotice*, *Antiseptice*, *Dezinfectante*, *Pesticide*.



Amfotericina B

Nistatin
Stamicin



Grizeofulvina

Fig. 2. Antifungice antibiotice

ANTIHELMINTICE, grup de substanţe chimice capabile să producă îndepărtarea din organismul animal sau uman, îndeosebi din tubul digestiv, a diferiţilor viermi paraziţi. Unele a. acţionează vermifug, inhibînd motilitatea paraziţilor, iar altele vermicid, omorînd paraziţii. Odată imobilizaţi sau omoriţi, paraziţii trebuie să fie îndepărtaţi din tubul digestiv prin administrarea unor purgative. Clasificarea a. se face de obicei ţinînd seama de grupele de paraziţi asupra cărora acţionează : a. contra cestodelor (*Taenia solium, Taenia saginata, Diphyllobothrium latum, Hymenolepis nana*) ; a. contra nematodelor (*Ascaris lumbricoides*-ascarizi ; *Trichuris trichiura*-trichină ; *Ancylostoma duodenale, Strongyloides stercoralis* ; *Enterobius vermicularis*-oxiuri ; *Trichinella spiralis*-trichina porcului ; *Wuchereria bancrofti*-filaria). Structurile principalelor a. sînt arătate în fig. 1. În aceeaşi figură sînt arătate şi principalele indicaţii. Niclosanid, Piperazină (Nematocton), Pirvinium (Vermigal) se realizează în ţară.

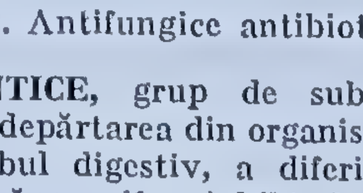
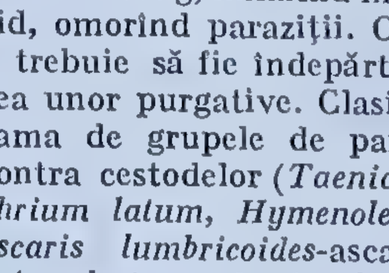
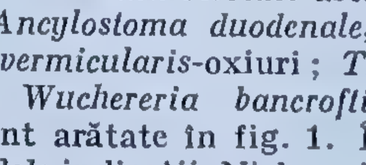
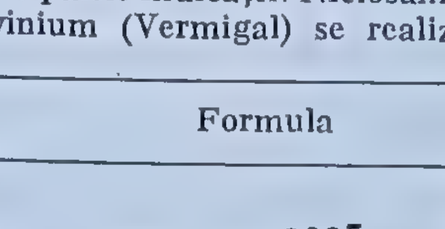
Denumirea	Formula	Indicaţii
Befenium Hidroxinaftoat $PhOCH_2CH_2N^+Me_2CH_2Ph$ (R^+)		*Ancylostoma duodenale* *Ascaris lumbricoides*
Diclorofen		*Taenia saginata* *Taenia solium*
Dietilcarbamazin		*Wuchereria bancrofti* *Onchocerca volvulus*
Hycanton		*Schistosoma haematobium* *S. mansoni*

Fig. 1. Principalele antihelmintice şi indicaţiile lor

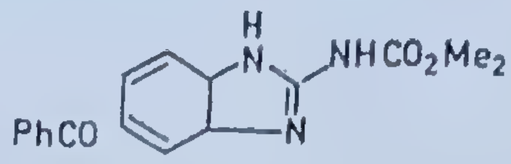
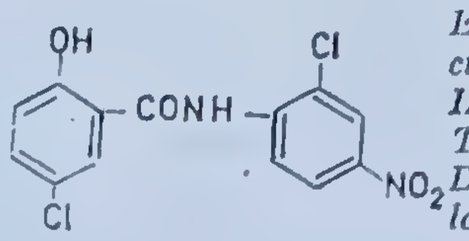
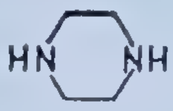
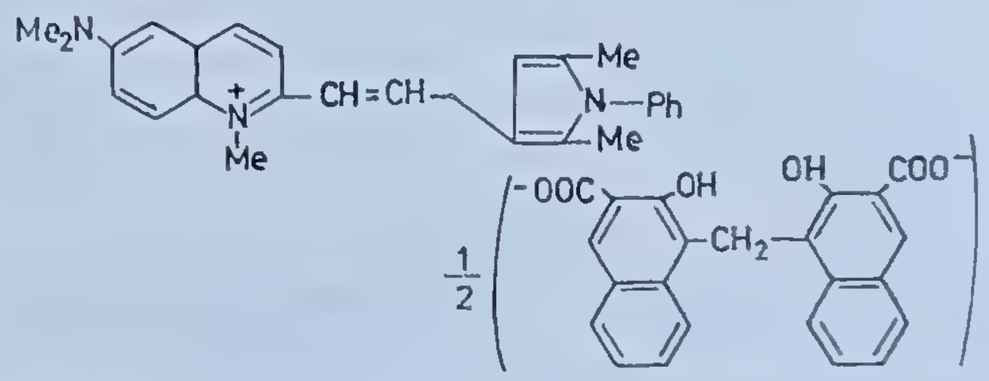
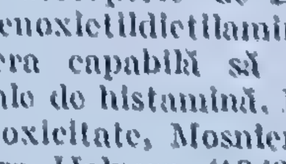
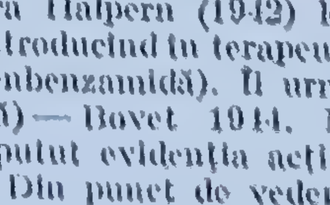
Denumirea	Formula	Indicaţii
Mebendazol		*Trichuris trichiura* *Ancylostoma duodenale*
Niclosamid		*Enterobius vermicularis* (oxiuri) *Hymenolepis nana* *Taenia saginata* *Diphyllobothrium latum*
Piperazina (Nematocton)		*Ascaris lumbricoides*
Pirvinium (pamoat) (Vermigal)		*Enterobius vermicularis* *Strongyloides stercoralis*
Levamisol		*Enterobius vermicularis*
Tiabendazol		*Trichinella spiralis* *Strongyloides stercoralis*

Fig. 1. (continuare)

ANTIHISTAMINICE, grup de substanţe chimice care blochează complet sau în parte acţiunea histaminei. Histamina, beta-(4-imidazolil)etilamina, amină de origine endogenă (autacoidă), se găseşte preponderent în mastocite (celule ale ţesutului conjunctiv) şi provine din decarboxilarea histidinei. Histamina serică este legată de o gamma-globulină (histamino-pexie). Histamina legată în sînge şi ţesuturi este eliberată în inflamaţii şi reacţii alergice. Histamina acţionează asupra a două feluri de receptori histaminergici, H_1 şi H_2. Corespunzător celor două tipuri de receptori histaminergici, există două tipuri de a. H_1 şi H_2. A. H_1 sînt întrebuinţate în tratamentul afecţiunilor alergice, iar cele H_2 în tratamentul ulcerului gastric.

Primul a. a fost descoperit de Bovet şi Staub (1937), 2-izopropil-5-metilfenoxietildietilamină, preparată de Fourneau. Substanţa era capabilă să protejeze cobaii împotriva unor doze letale de histamină. Deoarece substanţa avea un grad mare de toxicitate, Mosnier prepară derivaţi de la dimetilamină, cărora Halpern (1942) le stabileşte acţiunea farmacodinamică, introducînd în terapeutică primul antihistaminic Antergan (Fenbenzamidă). Îl urmează curînd Neoantergan (Mepiramină) — Bovet 1944. Numeroase cercetări de selecţionare au putut evidenţia acţiunea antihistaminică şi la alte structuri. Din punct de vedere chimic, a. H_1 sînt derivate de la etilendiamină (fig. 1), de la etanolamină

(fig. 2), de la piperazină (fig. 3), de la fenotiazină (fig. 4) și de la propilamină (fig. 5). Și alte structuri posedă activitate antihistaminică H_1 (fig. 6). Constatîndu-se rolul pe care îl joacă histamina endogenă în controlul secreției gastrice și descoperindu-se cea de a doua categorie de receptori histaminergici (H_2), care nu sînt influențați de a. H_1, s-au inițiat cercetări care au condus la obținerea unor substanțe care împiedică acțiunea histaminei pe receptori H_2. Prima substanță aleasă din 200 de compuși a fost burimamida (Black, 1972). Ulterior au apărut compuși cu acțiune îmbunătățită, utilizați în tratamentul ulcerului duodenal. A. H_2 sînt derivate de la histamină și sînt arătate în Fig. 7.
V. și *Autacoide*, *Fenotiazină*, *Histamină*, *Piperazină*.

$RNR'—CH_2—CH_2—NMe_2$

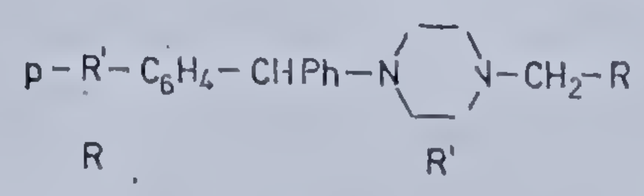
	R	R′
Fenbenzamină	Ph	$PhCH_2$
Tripelanamină	α-piridil	$PhCH_2$
Mepiramină	α-piridil	p-$MeOC_6H_4CH_2$
Clorpiramină (Nilfan)	α-piridil	p-$ClC_6H_4CH_2$

Fig. 1. Antihistaminice derivate de la etilendiamină

$Me_2N—CH_2—CH_2—OR$

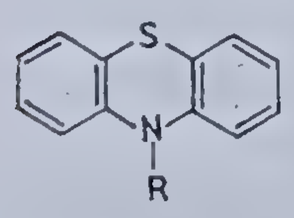
Difenhidramină R = $CHPh_2$
Clorfenoxamină R = p-$ClC_6H_4C(Me)Ph$

Fig. 2. Antihistaminice derivate de la etanolamină



	R	R′
Ciclizină	H	H
Clorciclizină	H	Cl
Buclizină	p—$Me_3CC_6H_4$	Cl

Fig. 3. Antihistaminice derivate de la piperazină



Dietazină—$CH_2CH_2NEt_2$
Prometazină—$CH_2CHMeNMe_2$ (Romergan)
Alimemazină—$CH_2CHMeCH_2NMe_2$

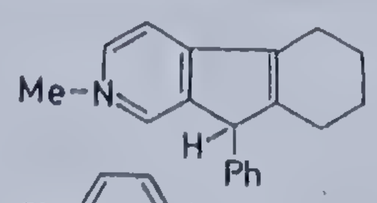
Fig. 4. Antihistaminice derivate de la fenotiazină

Feniramină $Ph_2CH—CH_2—CH_2—NMe_2$
Clorfeniramină p-$ClC_6H_4—CHPh—CH_2—NMe_2$

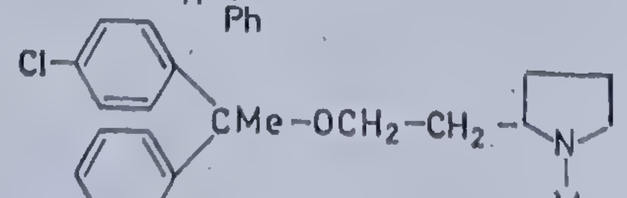
Fig. 5. Antihistaminice derivate de la propilamină

Clorpropamidă

Fenindamin



Clemastină (Tavegil)



Ciproheptadină

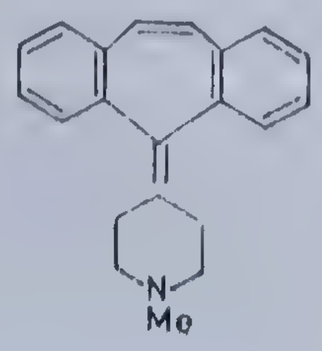


Fig. 6. Alte antihistaminice

metiamidă

burimamidă

cimetidin

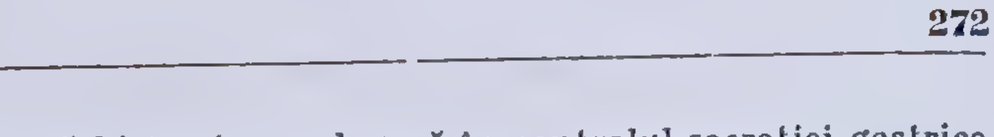
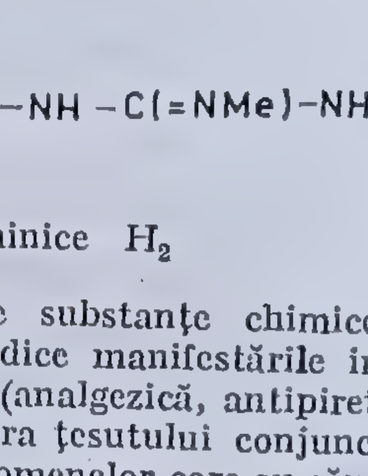
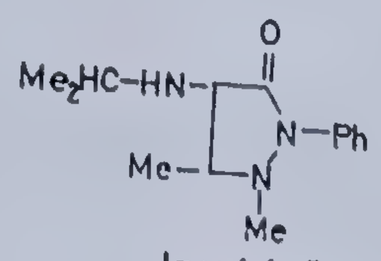


Fig. 7. Antihistaminice H_2

ANTIINFLAMATOARE, grup de substanțe chimice cu structuri variate, capabile să împiedice manifestările inflamatoare. Ele posedă acțiuni diverse (analgezică, antipiretică, efecte metabolice, imunologice, asupra țesutului conjunctiv) care toate converg la combaterea fenomenelor care au căpătat denumirea de inflamații. Sînt denumite și antireumatice. Din punct de vedere chimic, ele aparțin unor structuri diverse : corticosteroizi și ACTH, derivați de acid salicilic și de pirazolonă (v. *Analgezice*), derivați de pirazolidine, de indol, de acid fenilantranilic, de acid fenilpropionic. De asemenea, în combaterea reumatismului se întrebuințează sărurile de aur, extractele organice naturale de nămol și turbă. Diferitele structuri chimice sînt arătate în figurile alăturate. Derivații de pirazolidine, de indol și ai acidului propionic se realizează în țară. V. și *Analgezice*, *Corticosteroizi*.

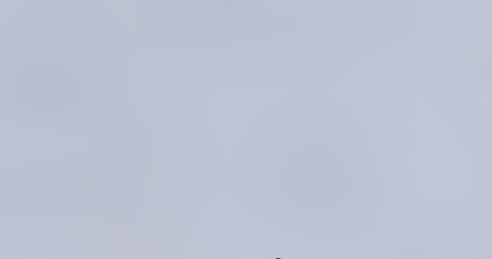
Fenilbutazonă : R=H
Oxifenilbutazonă : R=OH
(Alindor)



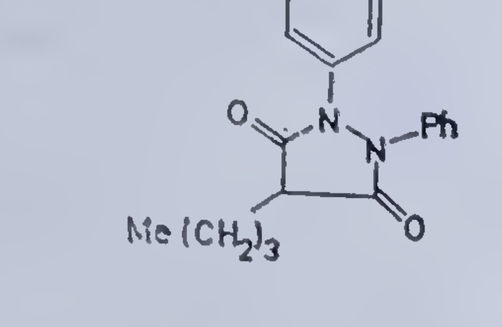


Izopirină

Fig. 1. Antiinflamatoare derivate de pirazolidină



Indometacin



Sulindac

Fig. 2. Derivați de indol

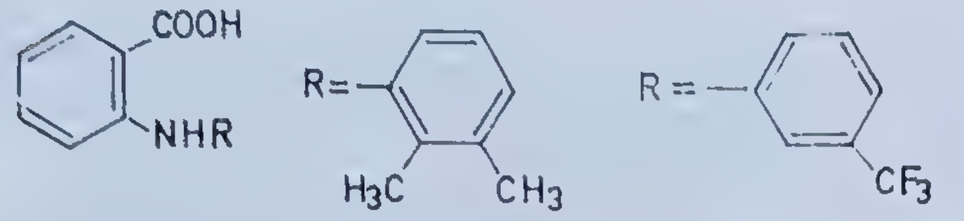


Fig. 3. Derivați ai acidului fenilantranilic

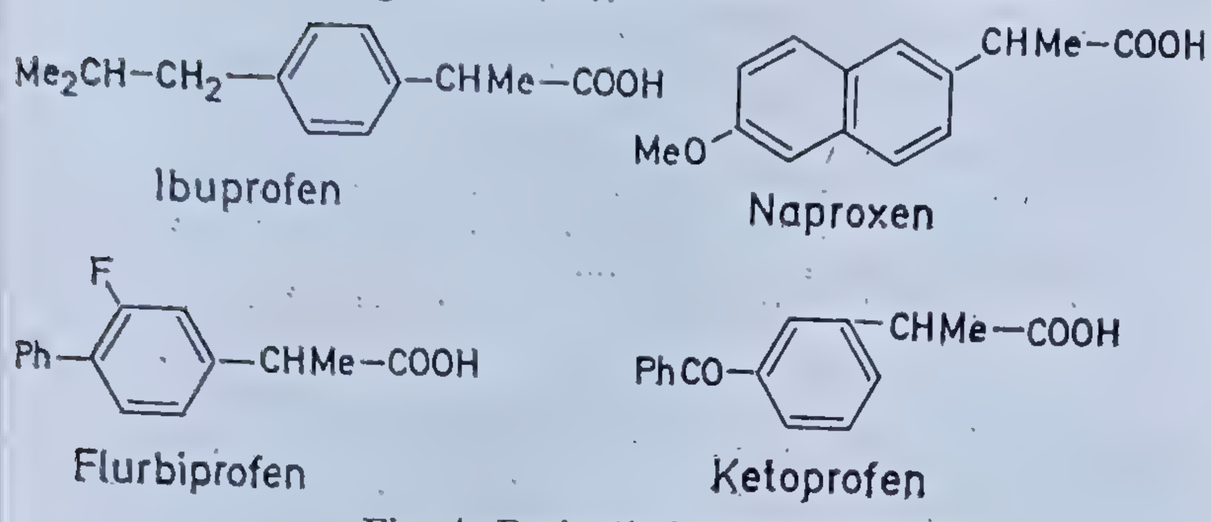


Fig. 4. Derivați ai acidului propionic

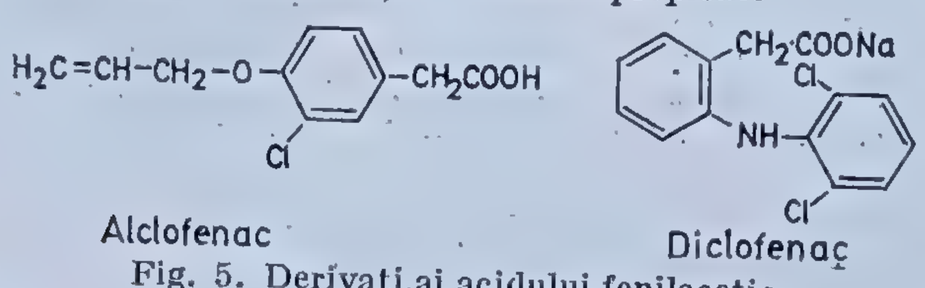


Fig. 5. Derivați ai acidului fenilacetic

ANTIMALARICE, grup de substanțe chimice folosite în prevenirea sau combaterea tulburărilor provocate de malarie. Malaria a bîntuit omenirea multe secole; în prezent este eradicată în majoritatea țărilor, printre care și R.S.R. O contribuție deosebită în combaterea și prevenirea malariei au avut-o savanții români M. Ciucă (1883–1969) și Zotta (1866–1942). Ea se datorește unui microorganism, *Plasmodium*, transmis omului prin înțepătura unui țînțar. Se cunosc patru specii de *Plasmodium (falciparum, vivax, malariae, ovale)* care infestează omul prin sporoizii lor.

Pînă în decada a treia a secolului nostru, singurul tratament al malariei a fost chinina. Chinina este alcaloidul principal al coajei arborelui *Cinchona*, alături de alți 20. Cei mai importanți dintre aceștia sînt două perechi de compuși izomeri chinina și chinidina, cinconidina și cinconina. Chinina și cinconidina sînt levogire. Chinidina și cinconina sînt dextrogire. În 1820, Pelletier și Caventou au izolat chinina din *Cinchona*. Structura chimică este arătată în fig. 1. Chinidina, izomerul dextrogir al chininei, are proprietăți antiaritmice *(v. Antiaritmice)*.

Ulterior, cercetări chimice și farmacologice au evidențiat acțiunea antimalarică la multe alte structuri cu acțiune îmbunătățită în diferitele stadii evolutive ale agentului patogen (schizontocide tisulare și eritrocitare, gametocide) (fig. 2). Clorochina, Hidroxiclorochina, Mepacrina, Proguanil (Pladmin) se realizează în țară.

V. și *Antiaritmice, Chinidină, Chinină.*

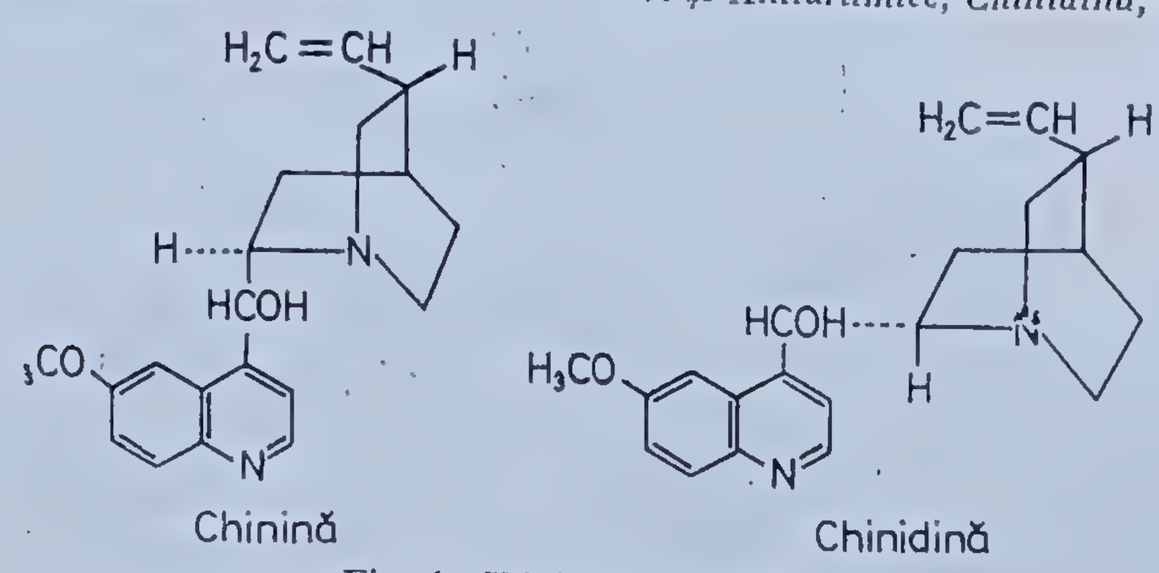
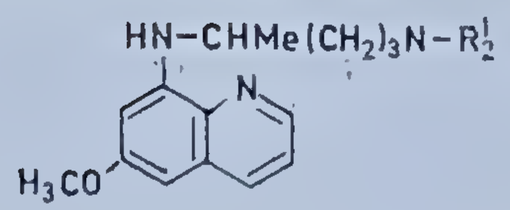
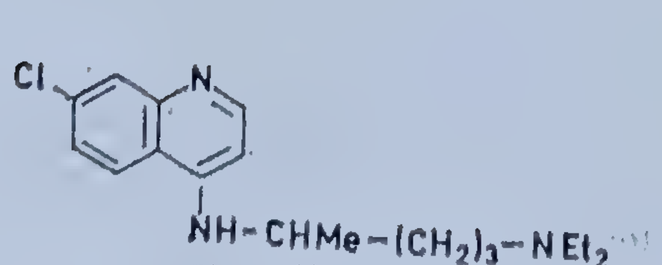
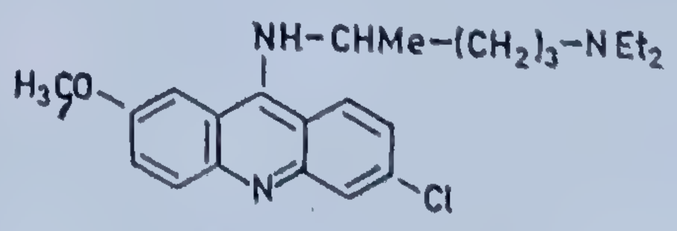


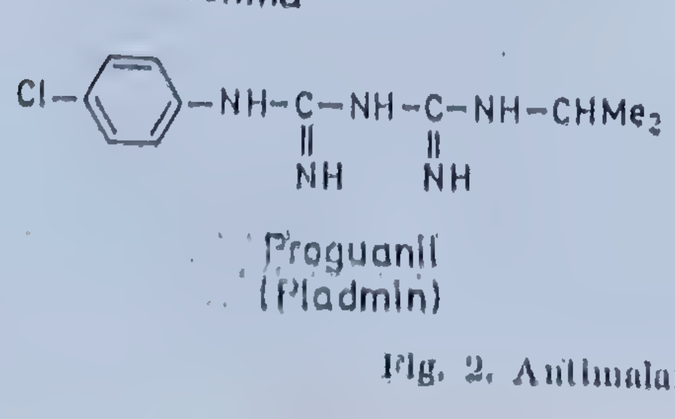
Fig. 1. Chinina și chinidina



Denumirea	R^1
Primachin	H
Pamachin	C_2H_5







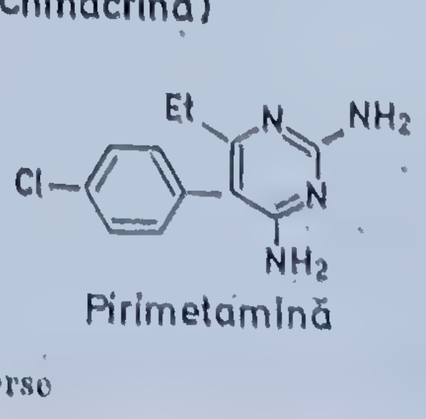


Fig. 2. Antimalarice diverse

ANTIMONIU v. STIBIU.

ANTIPARKINSONIENE, grup de substanţe chimice capabile să atenueze mişcările involuntare şi rigiditatea din cadrul bolii lui Parkinson. Parkinson (1817) descrie aceste tulburări neurologice ca o paralizie agitantă care ulterior au căpătat numele autorului. Sindromul Parkinson este foarte răspîndit, datorat în special aterosclerozei cerebrale sau encefalitelor virale. S-a putut dovedi că unele medicamente psihotrope pot produce ca efecte nedorite în anumite condiţii sindrome parkinsoniene (psihotrope-fenotiazinice, butirofenone). Leziunile anatomice se găsesc la nivelul centrilor sistemului extrapiramidal (nucleii de la baza creierului), unde există o concentraţie ridicată de acetilcolină şi dopamină cu rol în transmiterea nervoasă (v. *Acetilcolina, Colinergice*). Din punct de vedere biochimic, sindromul Parkinson se caracterizează printr-o deficienţă de dopamină şi o creştere a activităţii acetilcolinei. În funcţie de aceste modificări tratamentul sindromului Parkinson se rezumă la reducerea activităţii colinergice (medicamente anticolinergice) şi creşterea funcţiilor dopaminergice (medicamente dopaminergice). Levo-Dopa este medicamentul principal dopaminergic, el fiind precursorul fiziologic al dopaminei. Structura chimică este arătată în fig. 1.

S-a putut dovedi că administrarea concomitentă a L-Dopa cu un inhibitor al dopa-decarboxilazei, enzimă care decarboxilează L-Dopa în ţesuturile periferice, creşte concentraţia de medicament la nivelul nucleilor de la baza creierului, astfel că doza terapeutică a putut fi redusă. Astfel a apărut carbidopa arătată în fig. 1.

Ulterior s-au putut dovedi proprietăţile dopaminergice ale amantadinei (v. *Antivirotice*), introdusă iniţial ca agent antiviral, ale apomorfinei, utilizată ca emetic, şi ale unor derivaţi de ergot (bromergocriptină) (fig. 1). Medicamentele anticolinergice întrebuinţate în combaterea sindromului Parkinson sînt Trihexifenidil (Romparkin), Benzatropină mesilat şi altele arătate în fig. 2. Iniţial s-au utilizat în combaterea bolii lui Parkinson, Atropina (*d,l*- hiosciamina, alcaloid din *Atropa belladonna*) şi Scopolamina (hioscina-alcaloid din *Datura stramoniu*), ambele cu proprietăţi anticolinergice. Trihexifenidil se realizează în ţară.

V. şi *Acetilcolină, Colinergice, Colinolitice, Dopamină, Dopaminergice.*

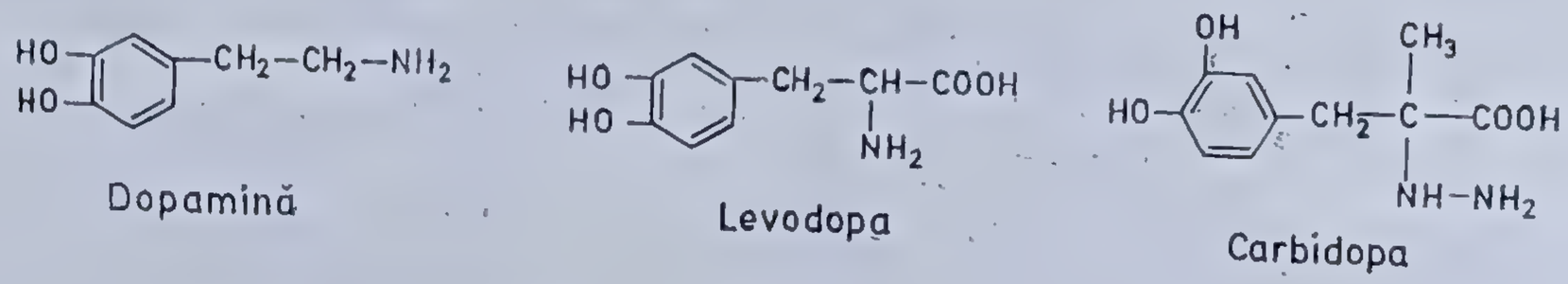


Fig. 1. Antiparkinsoniene dopaminergice

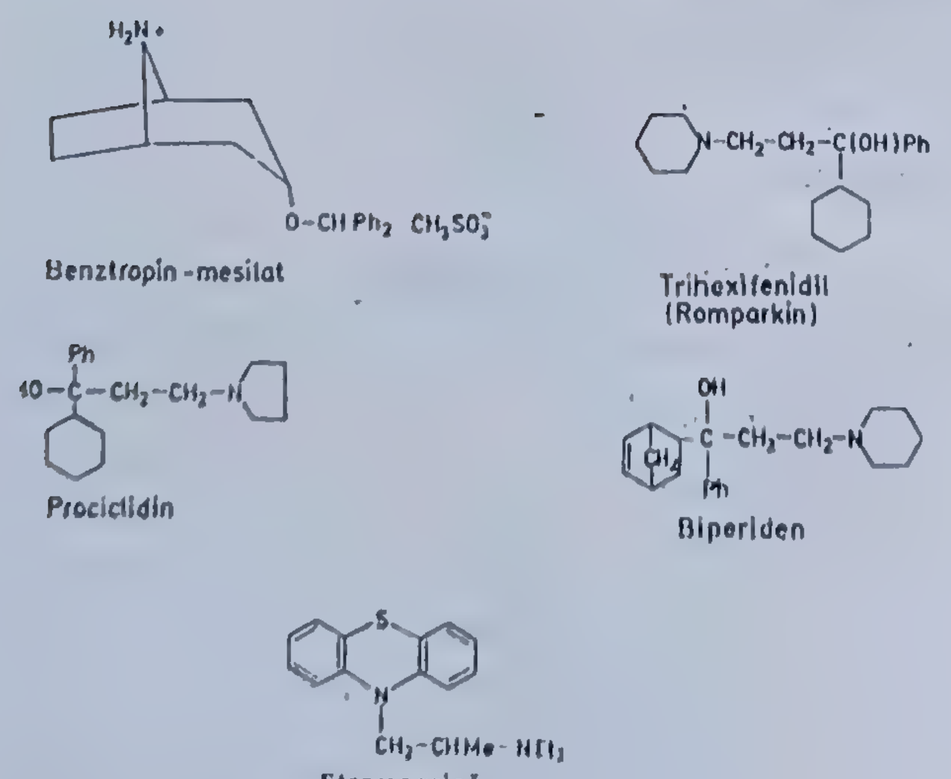


Fig. 2. Antiparkinsoniene anticolinergice

ANTISEPTICE (bactericide, germicide), grup de substanţe chimice care omoară *(acţiune bactericidă)* sau inhibă creşterea microorganismelor *(acţiune bacteriostatică)* aflate pe un ţesut viu (piele, mucoase, cavităţi naturale, plăgi). Dezinfectantele sînt substanţe care distrug microorganismele din mediul extern (diferite obiecte şi instrumente, pansamente, îmbrăcăminte, camere, excrete, mobilier). Antisepsia se realizează numai cu substanţe chimice. Dezinfecţia se realizează atît cu substanţe chimice cît şi cu mijloace fizice şi mecanice. Aceeaşi substanţă poate acţiona ca antiseptic şi ca dezinfectant după modul de întrebuinţare, concentraţie, timp de contact. Antisepsia chirurgicală a fost introdusă în ţara noastră, foarte devreme, de către chirurgul Gheorghe Assaki (1855–1899). Evaluarea intensităţii acţiunii antisepticelor şi dezinfectantelor se face prin determinarea concentraţiei minime inhibitorii (CIM) sau determinarea indicelui fenolic (raportul dintre acţiunea bactericidă a substanţei respective şi acea a fenolului, folosind culturi standard de *Eberthella typhosa* sau *Staphylococcus aureus*).

Substanţele antiseptice şi dezinfectante fac parte din următoarele clase chimice: *oxidante* (peroxid de hidrogen, permanganat de potasiu); *halogeni şi derivaţi:* clor ca atare sau substanţe eliberatoare de clor (hipocloriţi, cloramine, cloramină B, halazone, azocloramidă); iod sub formă de soluţie apoasă de iod iodurat (Lugol), soluţie alcoolică (2 şi 0,5%), glicerinată (2%), în propilenglicol 2%; iodofori (combinaţii complexe ale iodului cu un agent tensioactiv cu rol de purtător) (Septozol); complecşi ai iodului cu polieterglicol, polivinilpirolidonă; *alcooli* (etanol); *fenoli* (fenol, soluţie apoasă 2–5%) şi alţi derivaţi arătaţi în fig. 1; *derivaţi carbonilici* (formaldehida, paraformaldehida); *acizi* (acid boric, tetraboratul de sodiu (borax), acid

Substanțe	Substituenți					Coeficient fenolic
	2	3	4	5	6	
o-Cresol	CH_3	–	–	–	–	2,3
m-Cresol	–	CH_3	–	–	–	2,3
p-Cresol	–	–	CH_3	–	–	2,3
Rezorcinol	–	OH	–	–	–	0,4
Timol	–	CH_3	–	–	$-CH(CH_3)_2$	30,0
Hexilrezorcinol	–	OH	$-(CH_2)_5-CH_3$	–	–	50,0
Eugenol	OCH_3	–	$-CH_2-CH=CH_2$			8,6
o-Clorofenol	Cl	–	–	–	–	2,5
p-Clorofenol	–	–	Cl	–	–	4,3
o-Fenilfenol	C_6H_5	–	–	–	–	14,0
Pentaclorofenol	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	50,0
Hexilfenol	–	–	$-(CH_2)_5CH_3$	–	–	90,0

Fig. 1. Antiseptice derivate de fenol.

Acid benzoic

Acid salicilic

Nipagin

Nipasol(Metosept)

$H_2C=CH-(CH_2)_8-COOH$
Acid undecilenic

Fig. 2. Antiseptice, acizi și derivați

Substanțe	coeficient fenolic
Ol. anisi	0,4
Eucaliptol	2,2
Ol. foeniculi	13,0
Geraniol	7,1
Camfor	6,2
Ol. lavandulae	1,6
Mentol	0,9
Ol. cinamoni	8,0

Fig. 3. Antiseptice, uleiuri volatile

Merbromin

Meroxil

Tiomersal

Nitromersal

Fenosept

Fig. 5. Antiseptice organometalice

Etacridină

Acriflavină

Proflavină

Fenazopiridină

Metilrozanilină

Violet de gentiană
(Cristal violet)

Albastru de metilen

Fig. 4. Antiseptice, substanțe colorante

Clorhexidină

Nitrofurantoină

Hexaclorofen

Fig. 6. Antiseptice diverse

benzoic, acid salicilic, nipagin (ester metilic al acidului *p*-oxibenzoic), nipasol (ester propilic al acidului *p*-oxibenzoic), acid undecilenic (acid gras nesaturat) sub formă de undecilat de zinc sau de calciu) (fig. 2.); *uleiuri volatile* (uleiuri esențiale, uleiuri eterice), substanțe aromate extrase din plante cu compoziție chimică variabilă arătate în fig. 3.

O serie de substanțe colorante acționează ca a. derivați de acridină (acriflavină, etacridină); coloranți azoici (fenazopiridină); derivați de trifenilmetan (metilrozalinină, cristal violet); fenotiazinici (albastru de metilen) (fig. 4).
Unii derivați organometalici posedă proprietăți antiseptice. Astfel se utilizează: Merbromin, Meroxil, Fenosept, Tiomersal, Nitromersal (fig. 5) sărurile de zinc (sulfat, clorură, Septovag) și oxid de zinc.
O serie de alte structuri au proprietăți antiseptice. Dintre acestea cele mai folosite sînt: hexaclorofen, betanaftol, clorhexidină (biguanid folosit sub formă de gluconat), nitrofurantoină derivată de la furan. Structurile sînt arătate în fig. 6.

ANTISEROTONINICE, grup de substanțe chimice care împiedică, în grade diferite, unele din efectele serotoninei asupra sistemului nervos. Serotonina este o amină biogenă (autacoidă) existentă în regnul vegetal și animal, apropiată structural de hormonii de creștere ai plantelor (auxine).
Ea a fost izolată din ser uman ca substanță vasoconstrictoare de către Rapport (1948) și apoi identificată chimic ca fiind 5-hidroxitriptamină. În 1951 a fost sintetizată de Fischer (v. *Serotonina*). O serie de substanțe au proprietatea de a antagoniza efectele serotoninei, acestea fiind: alcaloizii secarei cornute, yohimbina, clorpromazina. Cercetări chimice și farmacologice au putut selecționa substanțe care antagonizează specific acțiunile serotoninei. Astfel au apărut metisergida (derivat de acid lisergic, utilizat în migrene) și ciproheptadina (cu efecte antiserotoninice și antihistaminice), utilizată în unele tulburări intestinale, după operații pe stomac sau de origine tumorală. (V. fig. 1).

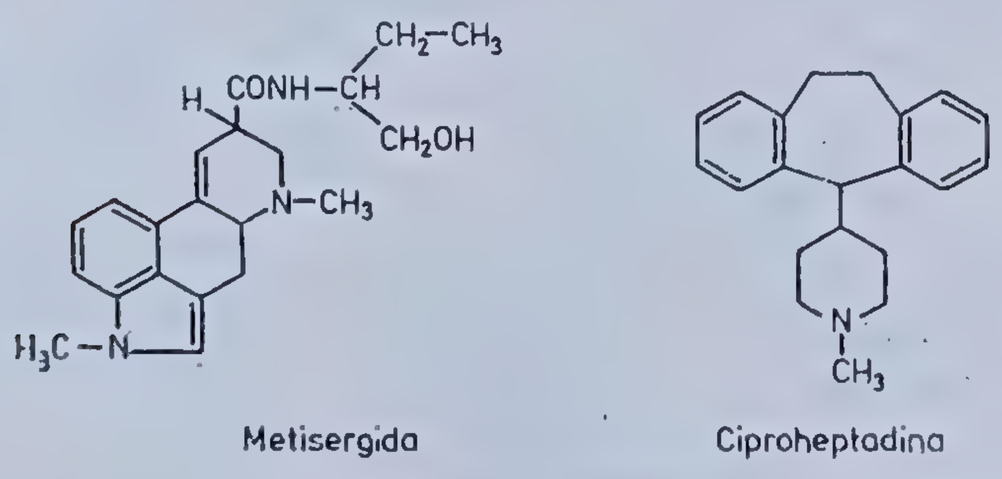


Fig. 1. Antiserotoninice.

ANTITIROIDIENE, grup de substanțe chimice care se utilizează în combaterea hipertiroidismului, tulburări hormonale datorate hiperfuncțiunii glandei tiroide.
În elucidarea tulburărilor hormonale legate de glanda tiroidă, un rol deosebit l-a avut savantul român C. I. Parhon (1874—1969), activitate continuată și dezvoltată de Institutul de endocrinologie C. I. Parhon (v. *Hormoni*).
Hipertiroidia este caracterizată printr-o creștere a hormonilor tiroidei prin hiperfuncția glandei tiroide. A. reglează funcția glandei tiroide prin împiedicarea concentrării iodului și fixării sale în glandă (iod, iod radioactiv); împiedicarea biosintezei iodului și a oxidării sale în tiroidă (a. propriu-zise).
Iodul este cel mai vechi medicament utilizat în tulburările glandei tiroide. Administrarea sa sub formă de soluție Lugol (5%) sau KI (10%) împiedică fixarea iodului de către tiroidă, prin mecanism reglator insuficient cunoscut. Acest efect apare numai la cantități mari de iod. În același scop se utilizează iodul radioactiv (iodură de sodiu ^{131}I, iodură de sodiu ^{125}I) care are o mare electivitate pentru tiroidă, realizînd iradieri locale.
A. propriu-zise sînt derivați de tioamide (tiouracil) sau de 2-mercaptoimidazol (metimazol, carbimazol). A. împiedică fixarea iodului pe tiroxină (hormon tiroidian) și prin aceasta se reduce cantitatea de hormoni tiroidieni circulanți. Prin mecanisme de reglare hormonală reducerea hormonilor tiroidieni determină o creștere a hormonului tireotrop hipofizar (care reglează secreția glandei tiroide) și prin aceasta o hipertrofie tiroidiană (gușe). Pentru a frîna hipersecreția hormonului tireotrop a. se asociază cu cantități mici de tiroxină.
Principalele antitiroidiene propriu-zise sînt arătate în fig. 1.

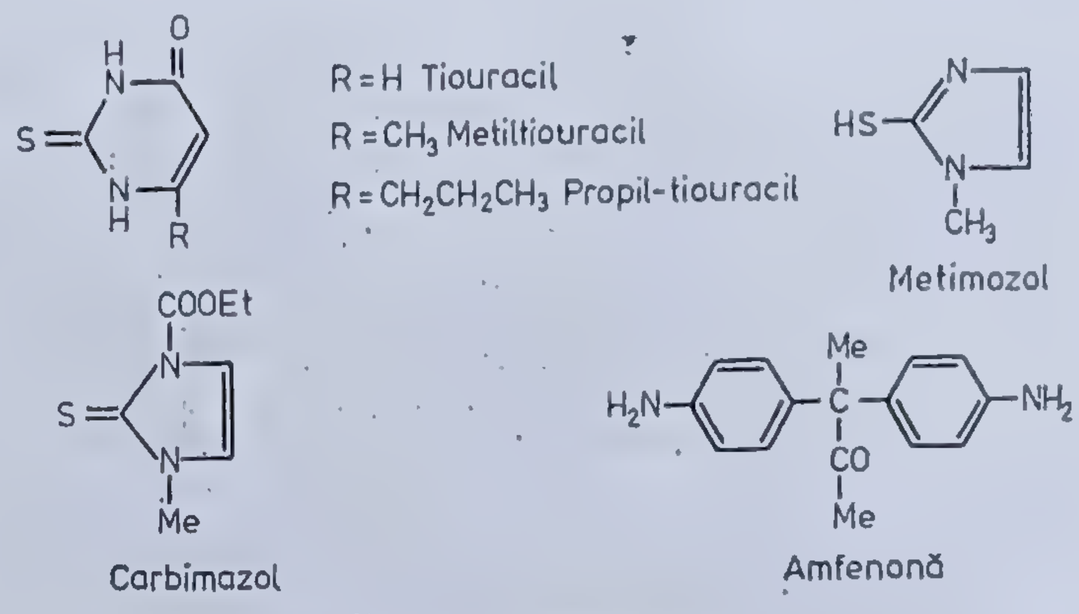


Fig. 1. Antitiroidiene.

ANTITUBERCULOASE, grup de substanțe chimice utilizate în combaterea tuberculozei, boală datorată *Mycobacterium tuberculosis*.
Tuberculoza, boală foarte răspîndită în special în secolul trecut, este astăzi pe cale de dispariție, datorită noilor structuri chimice care au reușit să o stăpînească. La începutul secolului nostru, numeroși cercetători s-au preocupat de tratamentul tuberculozei, printre care și savantul român Cantacuzino (1863—1934), dar boala a putut fi stăpînită abia după ce s-a descoperit izoniazida. Chorine (1945) descoperă din întîmplare proprietatea tuberculostatică a nicotinamidei. Studii chimice ulterioare au condus la sintetizarea izoniazidei (hidrazina acidului izonicotinic). Ulterior au apărut o serie întreagă de compuși, arătați în fig. 1. O bună parte dintre aceștia s-au sintetizat și industrializat în țara noastră.

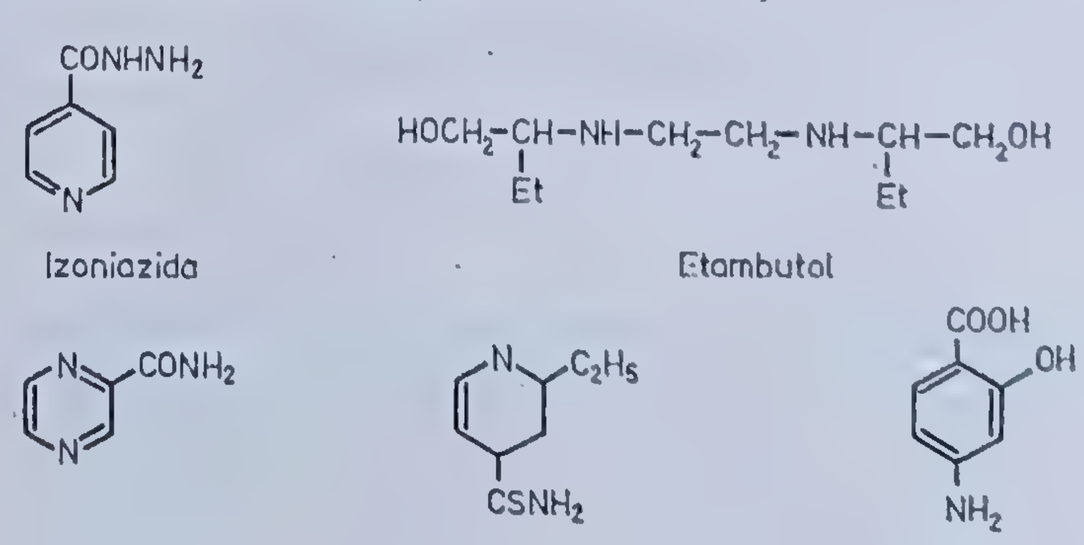


Fig. 1. Antituberculoase chimioterapice.

Concomitent cu apariția chimioterapicelor, în tratamentul tuberculozei, s-au folosit și antibiotice. Primul antibiotic a fost streptomicina, care multă vreme a fost singurul antibiotic antituberculos, urmat de altele cu eficacitate crescută: rifamicină-Rifadin, cicloserină-Tebemicină, Kanamicină, Capreomicină (v. și *Antibiotice*).

ANTITUSIVE, grup de substanțe chimice care se utilizează pentru calmarea tusei. Tusea este un act reflex de apărare constituit din secuse rapide, care au ca rezultat expulzarea corpilor străini sau a materiilor aflate în căile respiratorii. Terapeutica antitusivă combate tusea seacă care împiedică odihna sau provoacă dureri, obosirea inimii sau accidente cardiovasculare. Tusea umedă nu trebuie suprimată

pentru a permite eliminarea produselor patologice din căile pulmonare, ci numai diminuată sau uneori ajutată (v. *Expectorante*). Cele mai active a. sînt deprimantele centrului tusei, alcaloizii opiului (morfină, codeină-Codenal, noscapina (Tusan) sau derivaţii semisintetici ai acestora (codetilină, hidrocodonă) (v. *Analgezice*). În fig. 1 sînt arătate struc

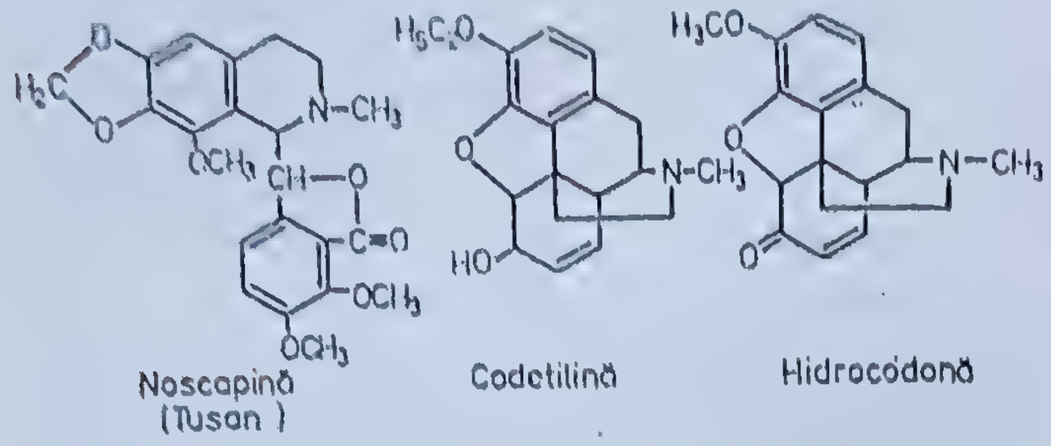


Fig. 1. Antitusive opiacee

turile celor mai importante a. opiacee. Din aceeaşi categorie face parte şi glaucina (bromhidrat sau fosfat), alcaloid al plantei *Glaucium flavum*, care a fost recent introdusă în terapeutică ca înlocuitor de codeină.
O altă categorie de a. o formează substanţele mucilaginoase (cu structuri poliazuronice) conţinute în diferite plante (*Malva vulgaris, Verbascum officinale, Altheae officinale, Tilia sp. Tussilago farfara*). Din frunzele sau florile acestor plante se obţin infuzii (ceaiuri) care, administrate, lubrefiază mucoasa faringiană, diminuînd sensibilitatea terminaţiilor nervoase.
Substanţe cu diferite structuri chimice arătate în fig. 2 au dovedit proprietăţi antitusive (clofenadol, pentoxiverină, butamirat).

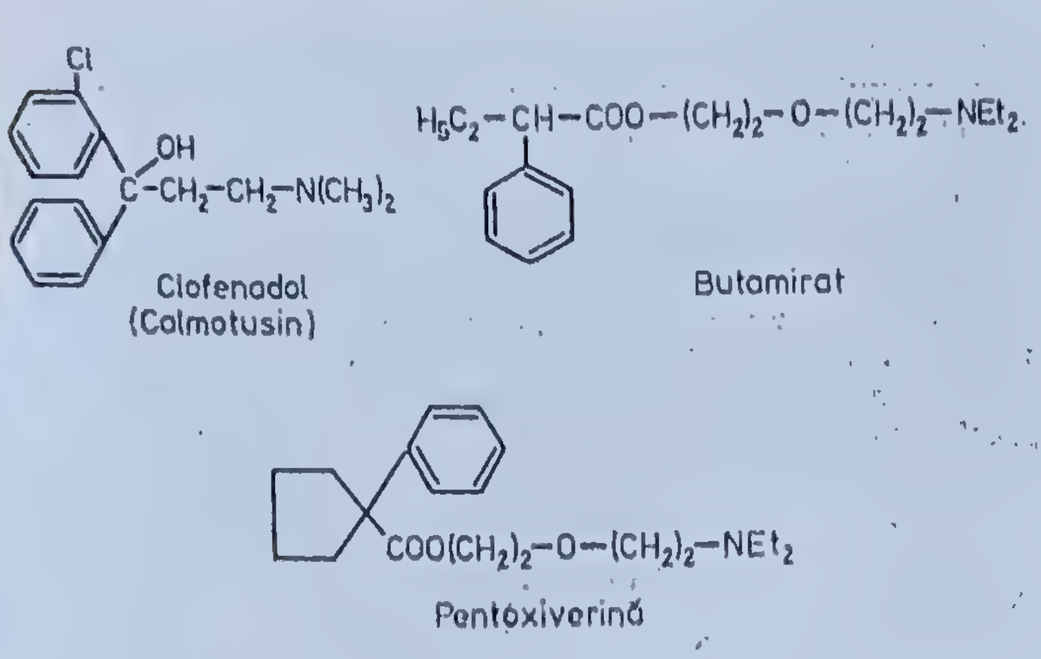


Fig. 2. Antitusive diferite

ANTIVIROTICE, grup de substanţe chimice care împiedică dezvoltarea sau determină moartea virusurilor.
Cercetările pentru descoperirea de noi a. sînt relativ recente şi au urmat după descoperirea diverşilor viruşi. Contribuţii importante în inframicrobiologie (ştiinţa care se ocupă de caracterizarea şi combaterea virusurilor) le-au adus cercetătorii români Levaditi (1874–1953), fondatorul virusologiei moderne, şi Şt. S. Nicolau (1890–1967), elevul său. A. sînt deocamdată puţine la număr, în contrast cu numeroasele substanţe antibacteriene. Încă nu s-au descoperit medicamente active în bolile virale contagioase ale copilăriei (rujeola, rubeola, parotidita epidemică, varicela) sau pentru hepatita virotică, poliomielită. Cercetările au condus totuşi la obţinerea unor medicamente în combaterea herpesului, variolei, gripei, vaccinei, cu rezultate insuficient de clare. Dificultăţile survin din cauză că virusul se dezvoltă intracelular, participînd la procesele metabolice ale celulei invadate şi, din această cauză, agentul terapeutic riscă să distrugă şi celula gazdă. Cercetările chimice şi virusologice continuă în vederea găsirii unor agenţi specifici cît mai puţin dăunători pentru organism. În prezent se utilizează Idoxuridina (5–Iodo-2-desoxiuridina), amantadina, metisazona, vidarabina (fig. 1), utilizate în herpes, gripă, vaccina, zona zoster.
Recent s-au evidenţiat proprietăţile inhibitorii antivirotice ale interferonului de origine umană. Cantităţile reduse care au stat la dispoziţia experimentatorilor au putut totuşi arăta eficacitatea în zona zoster.
V. şi *Interferon, Virusuri*.

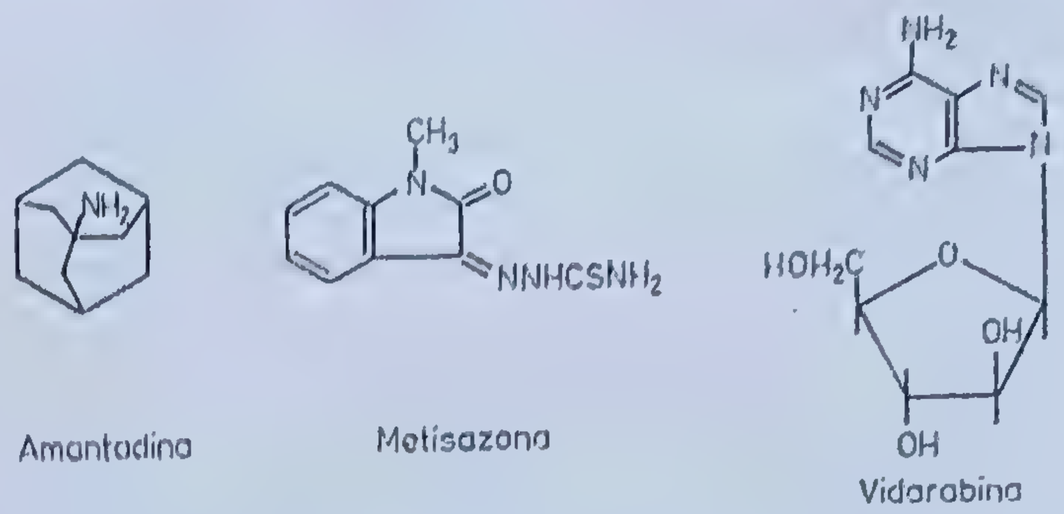
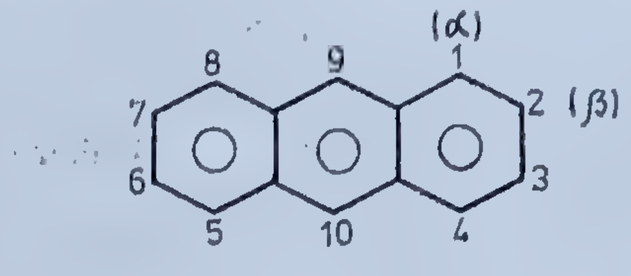


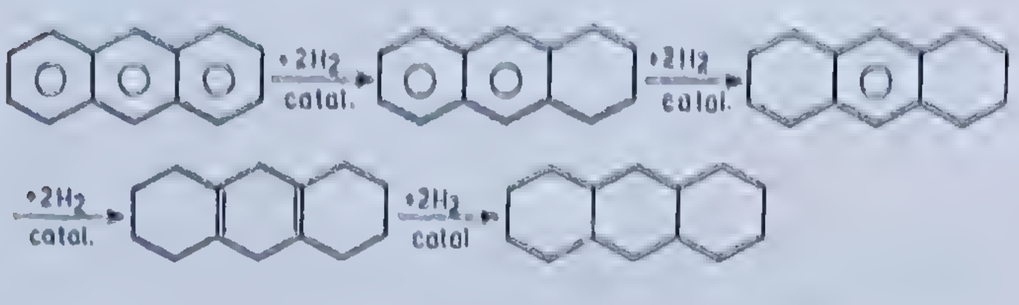
Fig. 1. Antivirotice diverse

ANTRACEN, $C_{14}H_{10}$, descoperit de Dumas şi Laurent în 1832, masă mol. 178,22, foiţe monoclinice, incolore (în stare pură cu fluorescenţă violetă), insolubil în apă şi alcool, parţial solubil în benzen, toluen, cloroform, acetonă, tetra-

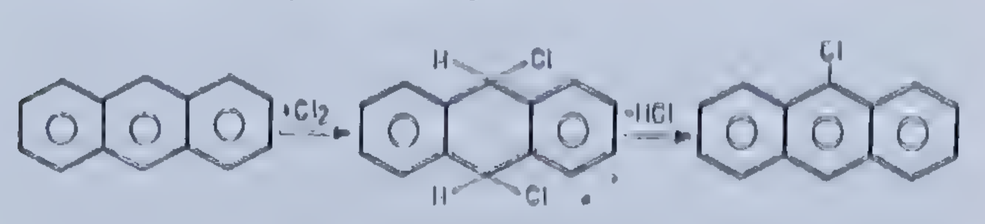


clorură de carbon; p.t. 218 °C, p.f. 342 °C, *d* 1,252 (27/4°C) căldură specifică (în stare solidă) 0,340 cal/g (20–150 °C); 0,361 cal/g (20–210 °C); (în stare lichidă) 0,5 cal/g; căldură latentă de topire 38,7 cal/g; energie de conjugare (din căldură de ardere) 86 kcal/mol. Sursa cea mai importantă de antracen este gudronul cărbunilor de pămînt. Distilarea acestuia dă „uleiul de antracen", care reprezintă cca 9% din gudron. Are un interval de fierbere de 300–360°C şi conţine 5–10% antracen. Lăsat să stea, depune „săruri de antracen", care se separă prin filtrare sau centrifugare şi conţin 10–20% antracen, împreună cu fenantren, carbazol, acridină etc. Prin presare la cald sau la rece şi spălare cu solvent „naphta" se poate mări conţinutul la 40%. Antracenul de 90–95% se poate obţine prin cristalizarea „sărurilor" din baze piridinice sau din alţi solvenţi (furfural, alcool tetrahidrofurfurilic, clorobenzen, diclorobenzeni, diaceton alcool, acid cresilic), în care carbazolul şi fenantrenul sînt mai solubile. După îndepărtarea carbazolului, prin extracţie cu amoniac lichid sau acetonă, sau prin topire cu hidroxid de potasiu, antracenul liber de carbazol se aduce la puritatea de 90–95% prin cristalizare din hidrocarburi aromatice ca solventul „naphta". Purificarea se poate desăvîrşi prin sublimare. Se foloseşte la obţinerea antrachinonei şi a altor intermediari pentru coloranţi, ca stabilizator pentru inhibarea formării gumelor în gazolină; la acoperirea filmelor foto (absoarbe razele UV), în compoziţia unor amestecuri insecticide şi fungicide, în producţia tananţilor sintetici şi a cernelurilor de tipar. Caracteristica chimică principală a antracenului este reactivitatea deosebită a poziţiilor 9, 10 (*meso*). Antracenul se hidrogenează deosebit de uşor cu hidrogen în stare născîndă (sodiu şi alcool absolut sau amalgam de sodiu şi alcool apos) dînd 9,10-dihidroantracenul. Hidrogenarea catalitică atacă preferenţial inelele laterale dînd 1,2,3,4-te-

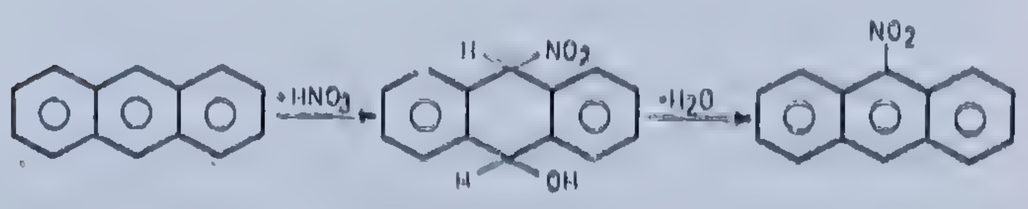
trahidroantracen, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantracen, iar, în final, decahidroantracen, $C_{14}H_{20}$, şi perhidroantracen, $C_{14}H_{24}$:



Clorul şi bromul se adiţionează la 0°C, în poziţiile 9,10, dînd produşi de adiţie nestabili, ce se descompun la încălzire eliminînd hidracid şi formînd produşi de substituţie:

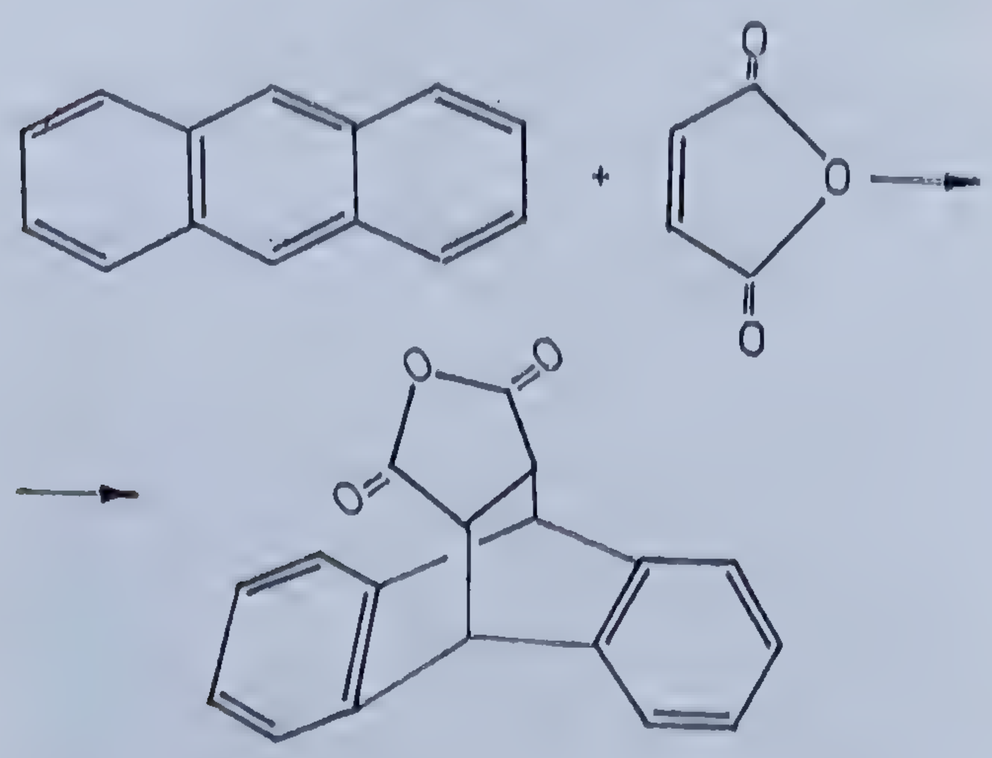


Acidul azotic reacţionează cu antracenul, dînd un produs de adiţie, 9-nitro-10-dihidroantranolul, nestabil, care elimină uşor apa, trecînd în 9-nitroantracen, portocaliu:

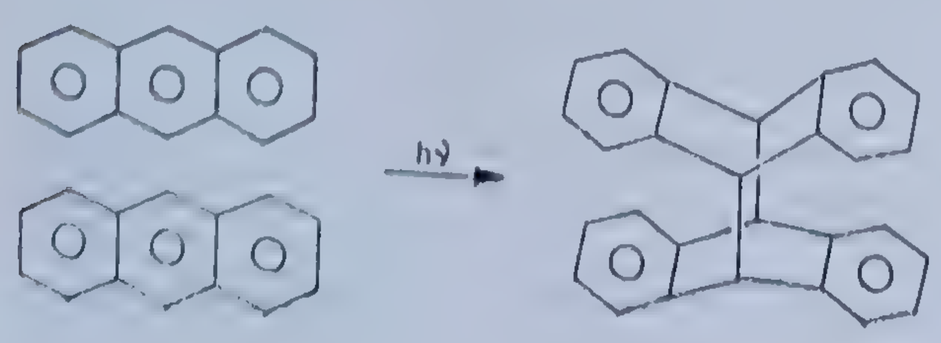


Prin sulfonare în condiţii blinde, se obţine un amestec de acizi 1-(50%) şi 2-antracensulfonic (30%), alături de acizi disulfonici.

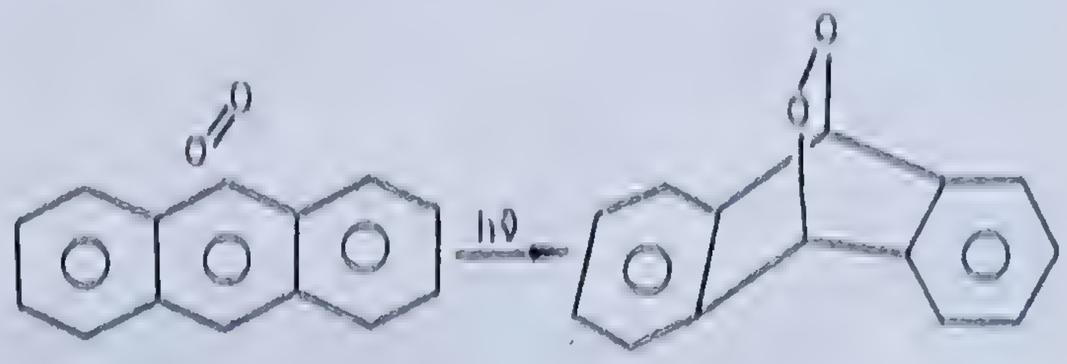
Antracenul dă sinteză dien cu numeroase filodiene (chinonă, anhidridă maleică etc.):



Sub acţiunea luminii soarelui sau a unei surse artificiale de lumină ultravioletă, antracenul dimerizează la un produs greu solubil, diantracen:

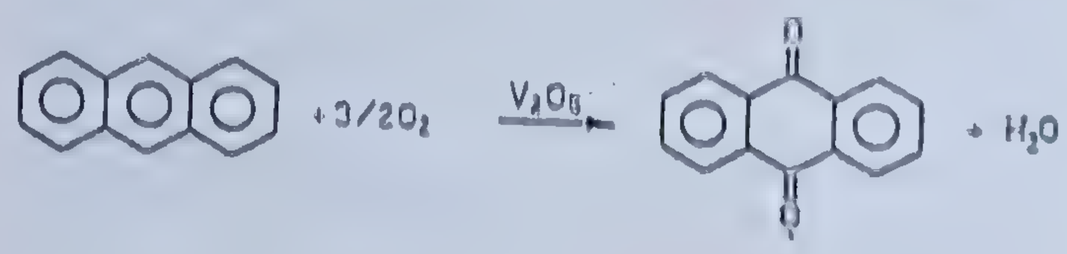


În prezenţa oxigenului, reacţia fotochimică dă un fotoxid cristalizat, incolor şi greu solubil:

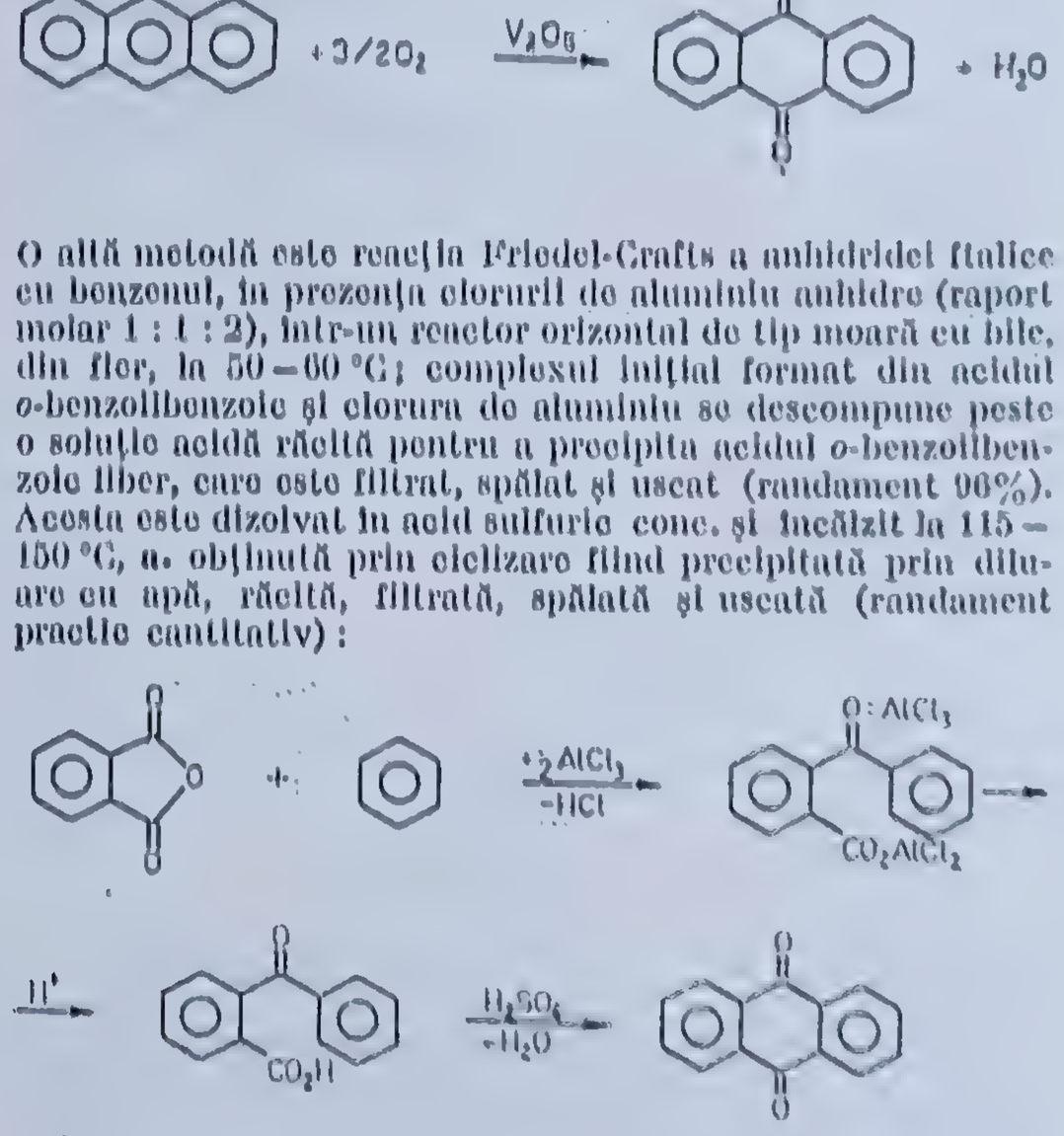


V. şi *Acenĭ, Antrachinonă, Arene, Aromatic(ităţi).*

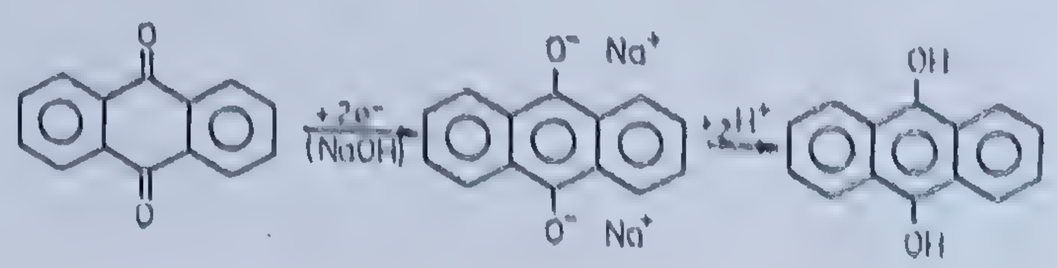
ANTRACHINONĂ (9,10-antrachinonă), descoperită de Laurent în 1840, $C_{14}H_8O_2$, masă mol. 208,22; substanţă cristalizată sub formă de ace slab-gălbui (în stare foarte fin divizată practic incoloră); insolubilă în apă, greu solubilă în solvenţi cu punct de fierbere scăzut, moderat solubilă în solvenţi aromatici cu punct de fierbere ridicat (anilină, nitrobenzen), solubilă în acid sulfuric conc.; p.t. 286 °C, p.f. 380 °C, *d* 1,419; sublimează uşor; nu este antrenabilă cu vapori de apă şi nu are miros. Este deosebit de stabilă la încălzire şi faţă de agenţii chimici (apa regală nu o atacă nici la fierbere). Industria modernă fabrică a., prin oxidarea cu aer a antracenului în fază de vapori, peste un catalizator de pentoxid de vanadiu, la 325 – 400 °C, randamentele fiind ridicate:



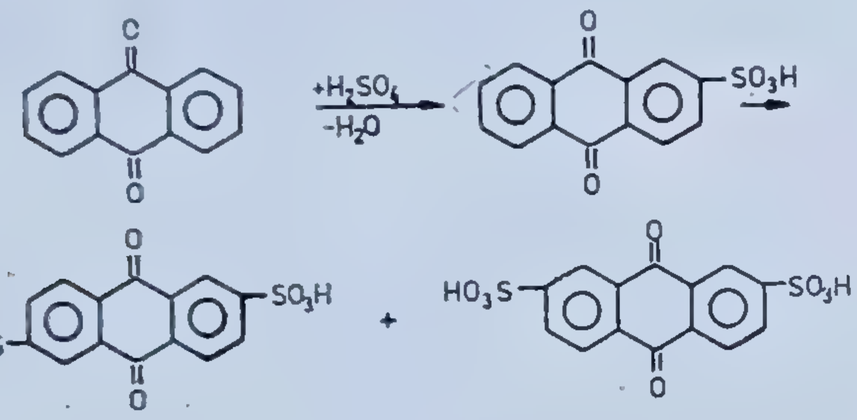
O altă metodă este reacţia Friedel-Crafts a anhidridei ftalice cu benzenul, în prezenţa clorurii de aluminiu anhidre (raport molar 1 : 1 : 2), într-un reactor orizontal de tip moară cu bile, din fier, la 50 – 60 °C; complexul iniţial format din acidul *o*-benzoilbenzoic şi clorura de aluminiu se descompune peste o soluţie acidă răcită pentru a precipita acidul *o*-benzoilbenzoic liber, care este filtrat, spălat şi uscat (randament 96%). Acesta este dizolvat în acid sulfuric conc. şi încălzit la 115 – 150 °C, a. obţinută prin ciclizare fiind precipitată prin diluare cu apă, răcită, filtrată, spălată şi uscată (randament practic cantitativ):



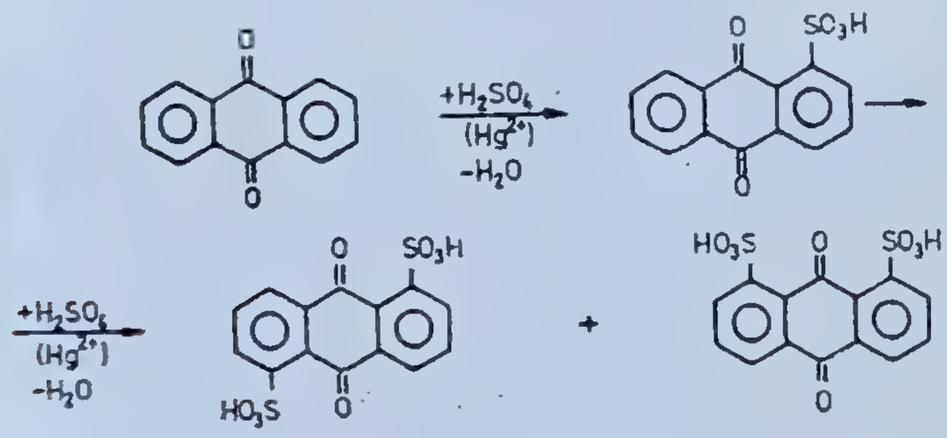
Există două calităţi de a.: tehnică şi sublimată. A. nu se reduce cu agenţi reducători slabi (SO_2), dar se dizolvă într-o soluţie alcalină de ditionit de sodiu, dînd combinaţia disodată, intens roşie, a antrahidrochinonei:



Aceasta dă prin acidulare antrahidrochinona, cristale galben-brune, foarte nestabile, care la agitare cu aer se oxidează ușor înapoi la **a.** Pe această însușire se bazează folosirea coloranților antrachinonici în calitate de coloranți de cadă. Prin sulfonarea **a.** cu oleum la 140 °C se obține acidul 2-antrachinonsulfonic, iar în condiții mai energice acizii 2,6- și 2,7-antrachinondisulfonici (toți substituiți în poziția β):

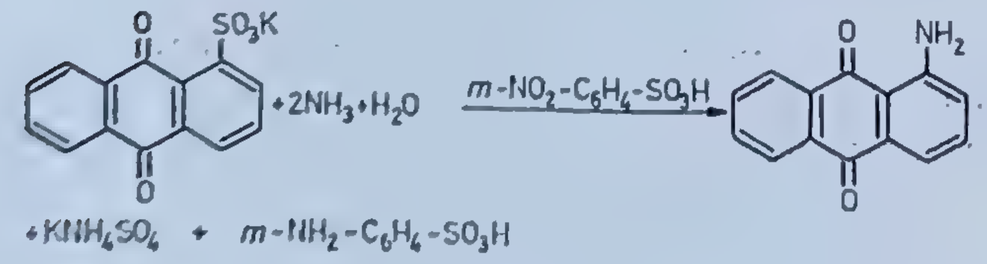


În prezența sărurilor de mercur, sulfonarea are loc numai în poziția α:



Clorurarea directă în oleum la 130 °C duce la formarea 1,4 5,8-tetracloroantrachinonei, în timp ce nitrarea duce la un amestec de 1,5- și 1,8-dinitroantrachinonă.

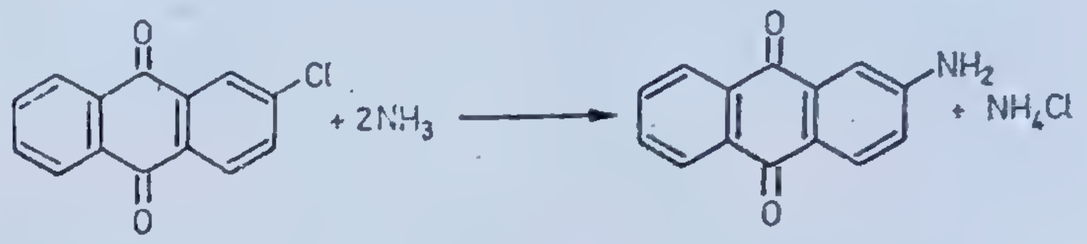
1-Aminoantrachinona, $C_{14}H_9NO_2$, masa mol. 223,23, cristale aciculare roșii, cu p.t. 252—3°C, insolubilă în apă, solubilă în alcool, acid acetic. Se fabrică prin amonoliza, la 175°C și 30 at, a sării de potasiu a acidului antrachinon-1-sulfonic, în prezența unui oxidant slab (acid *m*-nitrobenzensulfonic)



După terminarea reacției masa se diluează cu apă și precipitatul format se filtrează. 1-Aminoantrachinona se folosește la obținerea unor intermediari antrachinonici — acidul bromaminic, 1-amino-2,4-dibromoantrachinona etc. — și a unor coloranți de cadă, de dispersie, acizi etc.

2-Aminoantrachinona, $C_{14}H_9NO_2$, masa mol. 223,23, cristale aciculare roșii, cu p.t. 302—3° C, insolubilă în apă, solubilă în alcool. Se obține prin amonoliza 2-cloroantrachinonei în soluție apoasă amoniacală, la 220 °C și 45—50 at în prezența azotatului de cupru drept catalizator.

Prin diluarea masei precipită 2-aminoantrachinona, care se filtrează și se spală:



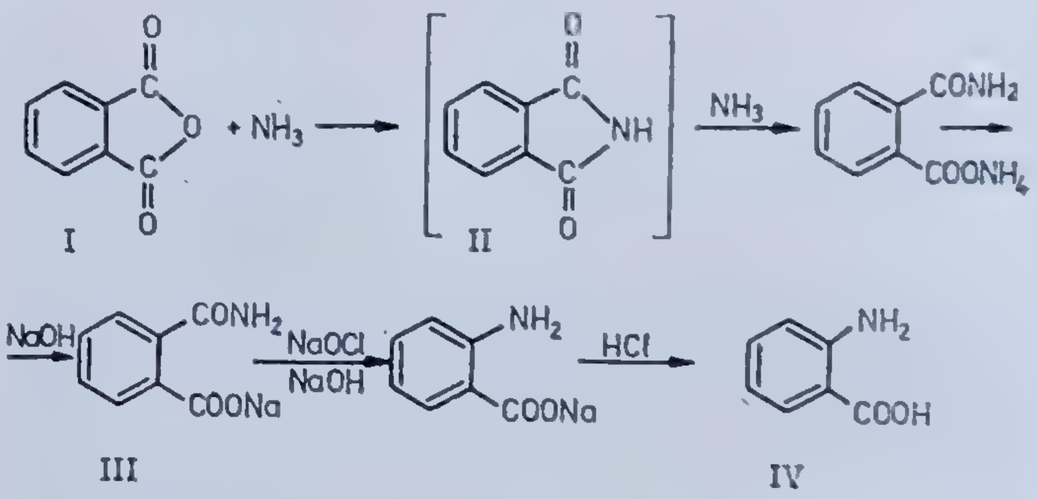
Se mai poate obține și prin amonoliza sării de sodiu a acidului antrachinon-2-sulfonic, ca în cazul 1-aminoantrachinonei, dar randamentul global este mai scăzut. 2-Aminoantrachinona este mult utilizată la fabricarea unor coloranți de cadă (indantrona, flavantrona) și a unor intermediari necesari obținerii unor coloranți.

V. și *Antracen, Chinone, Coloranți antrachinonici.*

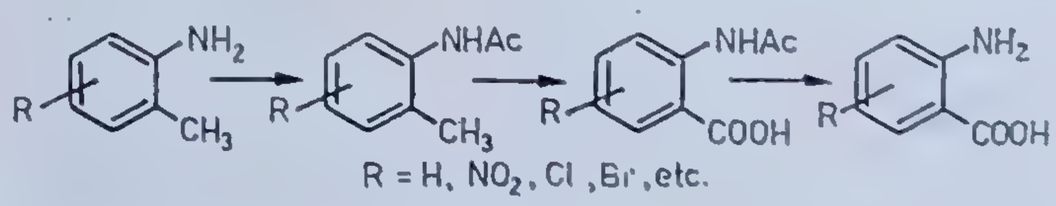
ANTRACIT, cărbune fosil, humic în stadii avansate de carbonificare, negru-verzui, cu reflexe metalice, lucios. Denumirea de **a.** cuprinde în general cărbuni cu un conținut de materii volatile raportate la masa combustibilă sub 10%, deci nu este specifică unui anumit cărbune, ci cuprinde o gamă întreagă de specii ce tind să atingă maximum de carbonificare. Unii autori caută să delimiteze în cadrul acestei noțiuni un perantracit cu sub 2% materii volatile la masa combustibilă, cu densitate mare, conductivitate electrică mare, alături de un stadiu mai puțin carbonificat, cu un conținut mai mare de materii volatile, denumit **a.** și altul de tranziție în raport cu huilele, denumit huilă antracitoasă. Nu există limite bine determinate între aceste stadii, deosebirile apar numai la structura fizico-chimică, fără a fi legate strict de perioada carbogeneratoare, ceea ce duce la concluzia că termenul de **a.** este rezervat pentru cărbuni humici în stadiul cel mai avansat de carbonificare. Formarea **a.** presupune condiții geologice speciale, mișcări orogenetice creatoare de presiuni și eventual de temperaturi între 350 și 600°C. El reprezintă un salt calitativ în scara de carbonificare. Majoritatea zăcămintelor de **a.** din lume aparțin erei generatoare de huile și antraciți, carboniferului, permianului și jurasicului, fără a exclude însă existența unor antraciți mai tineri, care au rezultat ca urmare a dinamo- și termometamorfismului. Stadiul de **a.** nu este legat în special de o anumită eră sau perioadă. În general, perioadele generatoare de huile genereză și antraciți, condițiile locale de zăcământ și metamorfismul fiind factorii principali care au permis atingerea acestor stadii. Compoziția chimică a **a.** este variabilă. Conținutul de carbon 95—98%, de hidrogen 2—3%, de oxigen 1—2%, de azot 1—1,5%, de sulf este de obicei sub 1%; el variază de la un zăcământ la altul putînd atinge și valori mult mai mari. Tehnic este caracterizat printr-un conținut de materii volatile de 1—5%, sau valori mai mari (sub 10% însă), nu prezintă însușiri de aglutinare sau cocsificare; puterea calorifică a masei sale combustibile se situează între 7 900 și 8 200 kcal/kg, mai scăzută decît a huilelor datorită conținutului redus de hidrogen. Temperatura de autoaprindere a **a.** variază între 500 și 600 °C, fiind mai apropiată de cea a cocsului metalurgic 600—700°C și mult superioară celei determinate în cazul huilelor 300—500 °C. Clasificarea românească a cărbunilor rezervă **a.** o clasă specială notată cu A. În clasificarea internațională, **a.** prezintă cifra de cod 000 sau 100 funcție de conținutul de materii volatile ale masei combustibile (000 pentru sub 3% materii volatile și 100 pentru 3—10%). Încadrarea în clasele comerciale stabilită de aceeași clasificare situează **a.** în clasa IA sau IB. Compoziția carbopetrografică a **a.** este similară huilelor. Elementul caracteristic este vitrinitul însoțit bineînțeles de inertinit. Studii efectuate în lumină polarizată pe unele probe de **a.** au dus la concluzia că se pot diferenția o serie de benzi, dintre care unele anizotrope, reprezentînd un grafit criptocristalin, curat, la care orientarea cristalelor este aproape perfectă. La benzile care prezintă un efect de anizotropie va-

riabil, procesul de cristalizare n-a fost realizat decît parțial, fără să se poată ajunge la o orientare a cristalelor în întreaga masă a benzii. În a. rămîn izotrope fragmente de fuzinit în care cristalizarea nu s-a putut realiza. Importantă pentru stabilirea rangului a. este reflectanța deosebit de mare a vitrinitului, peste 1,7. Mineralele asociate a. microscopic observabile sînt pirita, în general pirită secundară care s-a depus în fisurile existente în masa cărbunelui, argila, carbonatul de calciu, granulele de cuarț. Între a. extrași din diverse mine apar în afară de diferențieri în compoziția chimică și diferențieri de structură petrografică, legate de un conținut mai mare sau mai mic de vitrinit, de masă minerală adventică etc. Structura chimică, cercetată atît prin difracție de raze X, cît și prin spectroscopie de absorbție, indică prezența unor suprafețe întinse de nuclee aromatice policondensate, cu un grad de ordonare redus și de hidrogen legat de extremitățile suprafețelor aromatice. Structura aromatică policondensată conferă a. o conductivitate electrică mai bună în raport cu ceilalți cărbuni și o rezistivitate redusă. Densitatea aparentă a a. se situează între 1,4—1,7 g/cm³, iar cea reală între 1,75—1,9 g/cm³, rezistența mecanică este destul de mare (150—350 kgf/cm² la compresiune) și porozitatea destul de redusă (3—5%). Structura microscopică a a. este granulară și densă. Grafitabilitatea sa este redusă, cu atît mai redusă cu cît conține mai mult inertinit. În zăcămînt, a. apare sub formă de blocuri sub strate de diverse grosimi. Principalele zăcăminte din lume sînt în U.R.S.S. (bazinul Donețului și Ural), Anglia, S.U.A., China, Coreea etc. În general sînt zăcăminte de huilă în care, în anumite zone, datorită metamorfismului, cărbunele a atins stadiul de a. Rezervele sînt relativ mici în raport cu cele de huilă, puternic tectonizate și destul de dificil exploatabile. În țară avem zăcămîntul de a. de la Schela, situat în partea de nord-vest a Olteniei, la 20 km de Tîrgu-Jiu, pe versantul sudic al Carpaților Meridionali, într-o regiune cuprinsă între rîul Jiu și valea Susiței. Zăcămîntul este liasic, cuprinde lentile de a. ce pot atinge 40 m lungime și lățimi de 0,4—3 m. Lentilele sînt legate între ele printr-o șuviță de cărbune sau șist bituminos. Culcușul zăcămîntului este format din argile refractare. Rezervele sînt mici și exploatarea destul de dificilă. A. de aici conține carbon $C^{mc} = 94-96\%$, la un conținut de materii volatile $V^{mc} = 2-5\%$, ceea ce indică un grad de carbonificare foarte avansat. Conținutul de sulf este relativ mic, 0,3—2%. Conținutul mediu de cenușă în strat este: $A^{anh} = 10-15\%$, iar puterea calorifică $Q_s^{mc} = 7\,800-8\,100$ kcal/kg. Din zăcămînt se exploatează la $A^{anh} = 8-10\%$. Dezvoltarea industriei din ultimii ani face ca acest zăcămînt să nu acopere necesarul intern de a. Astfel se importă cantități importante pentru industria electrozilor și produselor cărbunoase din principalele țări exportatoare. Printre principalele utilizări ale a. se pot enumera: utilizări metalurgice similare cocsului, ca reducător la obținerea zincului, adaos la oțeluri aliate, la forje, la cubilouri în loc de cocs de turnătorie, la gazogene, în industria carbidului și în orice domenii în care este necesar un material cărbunos cu conținut redus de materii volatile. Industria electrozilor și a produselor cărbunoase constituie în țara noastră și pe plan mondial unul din principalii consumatori de a. Pentru utilizare în acest scop, a. se supune unui tratament pirogenetic la temperaturi de 1 400—1 600 °C în retorte speciale, tratamentul fiind cunoscut și sub numele de degazare sau degazeificare. Prin acest tratament, a. își desăvîrșește structura aromatică prin extinderea rețelelor plane de carbon și eliminarea catenelor laterale, ce au ca efect o mărire a densității reale la 1,90—1,98 g/cm³ și a conductivității electrice la 580—590 $mm^2\Omega^{-1}m^{-1}$. Folosirea a. în industria electrozilor presupune un conținut redus de cenușă 3—4%. Sînt acceptabile și conținuturi mai mari acolo unde nu influențează negativ calitatea produsului, și anume la electrozii folosiți în electrometalurgie. A. este preparabil prin metode clasice folosite pentru cărbune. Conținutul de sulf din a. se limitează de asemenea sub 1,5%. Electrozii pe bază de a. au rezistență mecanică mare și reactivitate scăzută față de oxigen, ceea ce indică o bună comportare în cuptoare și un consum scăzut pe tona de produs.

ANTRANILIC, ACID ~, acid 2-aminobenzoic, $C_7H_7NO_2$, masa mol. 137,14, cristale incolore cu p.t. 146,1°C, greu solubil în apă și solvenți organici. Acidul antranilic (IV) se obține din anhidridă ftalică (I) și amoniac, separîndu-se sau nu ftalimida (II) care se formează intermediar, urmată de oxidarea cu hipoclorit în mediu alcalin la rece a ftalaminatului de sodiu (III) (degradare Hofmann). Final prin acidulare precipită acidul antranilic.



Acidul antranilic sau derivații săi se mai pot obține din 2-toluidină sau derivații ei, prin acetilare, oxidare cu $KMnO_4$, urmată de dezacilare:



Acidul antranilic se folosește la fabricarea coloranților azoici, indigoizi și tioindigoizi. Derivați, ca antranilatul de metil, se folosesc în industria parfumurilor.

ANTRENARE, operație unitară de separare, bazată pe solubilitatea mutuală redusă a unor componenți din amestecuri. În acest caz, presiunea de vapori a oricărui component nu este practic influențată de prezența altui component. Cînd suma acestor presiuni de vapori egalează presiunea de lucru, într-un amestec bicomponent, de exemplu:

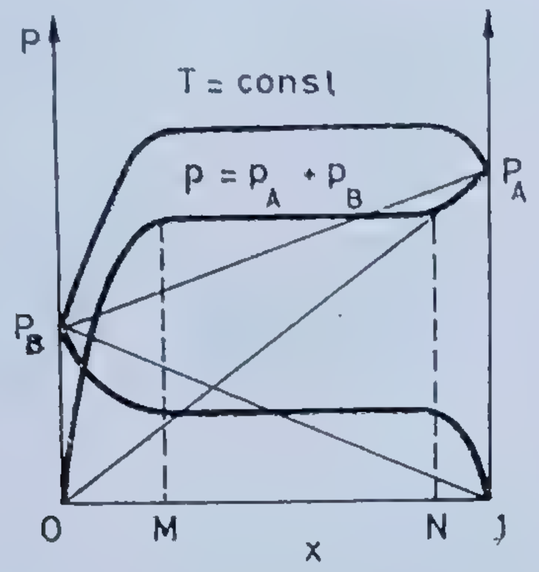
$$P_A + P_B = P_t \qquad (1)$$

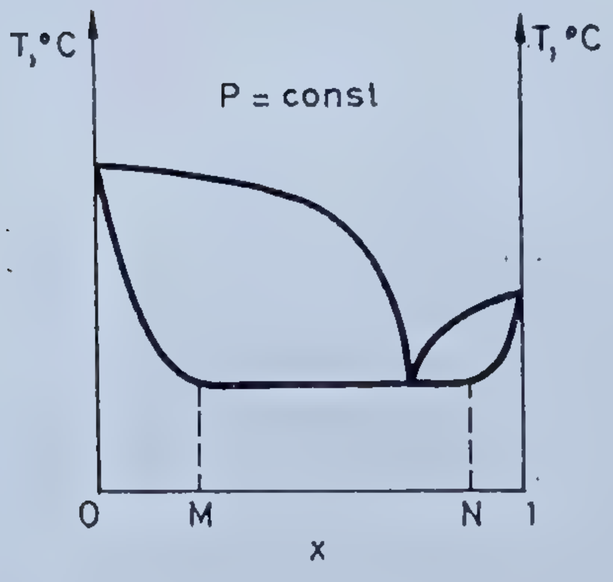
unde: P_i — presiunea de vapori a substanței i la temperatura de lucru; P_t — presiunea totală, amestecul fierbe, iar compoziția vaporilor este:

$$y_A = \frac{P_A}{P_t}; \quad y_B = 1 - y_A \qquad (2)$$

Diagramele temperatură-compoziție, presiune-compoziție și x—y pentru un asemenea amestec sînt redate în figura 1. Fierberea continuă la aceeași temperatură și produce vapori de aceeași compoziție cît timp cei doi componenți imiscibili sînt prezenți în lichid. A. se aplică mai ales la amestecuri apă-hidrocarburi și permite separarea compușilor organici cu punct ridicat de fierbere, ca o alternativă la distilarea obișnuită (care, dată fiind temperatura ridicată de fierbere, nu se poate aplica substanțelor termolabile) sau la distilarea în vid (cu necesită echipamente suplimentare). Dezavantajul a. constă în evaporarea inevitabilă a apei împreună cu compusul

organic, deci un consum suplimentar de energie. Cu alternative se poate folosi n. la o presiune totală diferită, la care raportul presiunilor de vapori ale substanţelor este mai favo-





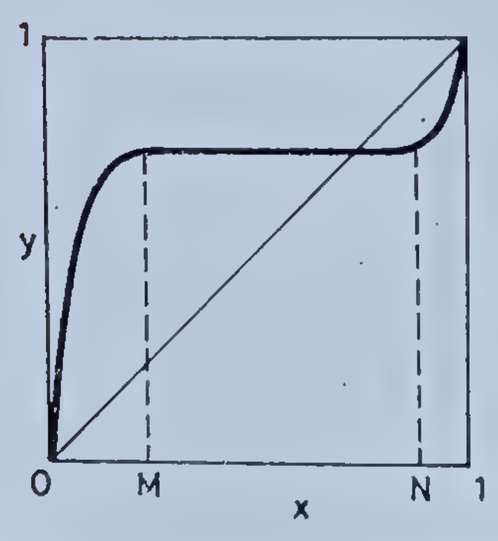


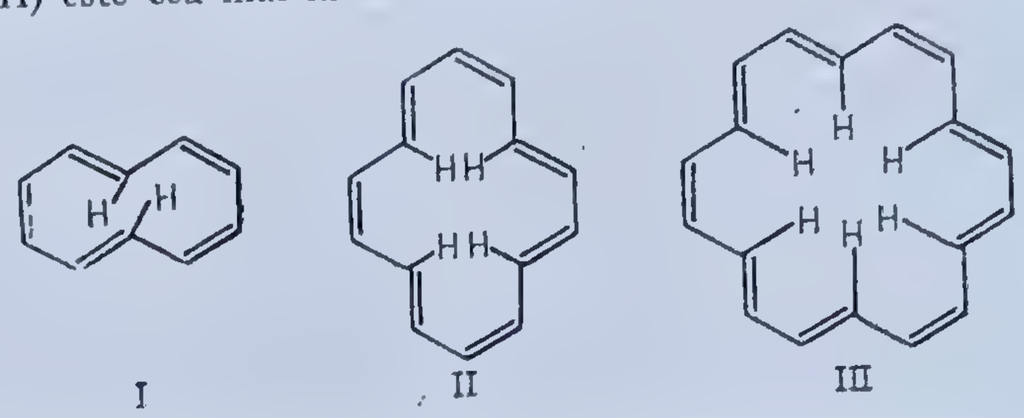
Fig. 1. Diagramele caracteristice ale unui sistem binar parţial miscibil: *A*, *B* — componenţii amestecului; M, N — domeniul de imiscibilitate.

rabil, reducînd consumul specific de abur sau se poate barbota abur supraîncălzit (sau alt gaz insolubil în compusul organic, azot de ex.) care se saturează cu compusul organic; v. şi *Azeotrop, Echilibru lichid-vapori*. A. este folosită şi la determinarea masei moleculare a compusului antrenat din compoziţia antrenatului şi a presiunilor parţiale ale apei şi substanţei organice la temperatura de lucru.

$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{m_A}{m_B} \cdot \frac{P_B}{P_A} \qquad (3)$$

unde:
$m_{A,B}$ — cantităţi gravimetrice ale substanţelor A şi B;
$M_{A,B}$ — mase molare.

[n] ANULENE, clasă de hidrocarburi monocicilice polienice, cu duble legături conjugate, avînd formula generală $(CH)_n$, unde n este un număr întreg par. Conform regulii lui Hückel, anulenele trebuie să aibă caracter aromatic pentru $n = 6, 10, 14, 18, 22\ldots$ (nu însă pentru $n = 4, 8, 12, 16, 20, 24\ldots$). [10]Anulena (I) şi [14]anulena (II) sînt nestabile şi lipsite de caracter aromatic datorită împiedicării sterice a atomilor de hidrogen din interiorul inelelor. [18]Anulena (III) este cea mai mică anulenă în care atomii de hidrogen



I II III

interiori nu interferează. A fost obţinută prin sinteză de Sondheimer în 1962. Este relativ stabilă faţă de aer şi lumină, şi dă puţine reacţii obişnuite de substituţie aromatică, în schimb dă unele reacţii de adiţie (sinteză dien cu anhidridă maleică). Din analiza cu raze X rezultă că molecula este plană şi că legăturile C—C nu sînt alternativ lungi şi scurte, ci cele şase legături de tip *a* sînt egale între ele (1,419Å), şi la fel cele 12 legături interioare C—C de tip *b* (1,382 Å). Din spectrul RMN rezultă, în inelul acestei hidrocarburi, o circulaţie indusă de electroni π (curent de ciclu), caracteristică sistemelor aromatice (vezi *Curent de ciclu*). De asemenea, din căldura de ardere s-a dedus o energie de conjugare de cca 100 kcal/mol., ceea ce indică o stabilizare pronunţată a moleculei. Pe baza acestor proprietăţi fizice, [18]anulena este considerată ca o hidrocarbură aromatică.

Au fost sintetizate şi [26]anulena şi [30]anulena, mai puţin stabile ca [18]anulena.
V. şi *Aromaticitate, Poliene*.

APATITĂ (APATIT), compus de tipul $Ca_5(PO_4)_3X$; X = F, Cl, OH; care se prezintă sub formă de amestecuri izomorfe, fin cristalizate. Nu formează zăcăminte masive, ci sînt împrăştiate sub formă de adaosuri mărunte (granule) în rocile eruptive. Cristale incolore, transparente, albe, mai frecvent verde deschis pînă la smaragd, albastru-deschis, galben, brun sau violet. Au habitus prismatic hexagonal cu luciu sticlos, gros la spărtură, duritate 5, casante, cu spărtură neregulată, uneori concoidală, *d* 3,18—3,21. Insolubilă în apă, se topeşte greu, iar în stare de pulbere umectată cu acid sulfuric colorează flacăra în albastru-deschis, verde şi se dizolvă în HNO_3, HCl şi H_2SO_4. Calitatea minereului este determinată de conţinutul în fosfor calculat de obicei în P_2O_5. A. pură conţine cca 42% P_2O_5, însă alte minerale care intră în compoziţia rocilor de apatit micşorează conţinutul lor în P_2O_5. Cel mai răspîndit şi utilizat este *fluoroapatitul* $Ca_5(PO_4)_3F$ care conţine 55,5% CaO; 42,3% P_2O_5 şi 3,8% F, după care urmează *cloroapatitul*, $Ca_5(PO_4)_3Cl$, conţinînd: 53,8% CaO; 41% P_2O_5 şi 6,8% Cl. Sub formă de amestecuri izomorfe, acestea mai conţin Na_2O, lantanoide (mai ales Ce_2O_3 pînă la 5%), MgO, iar în cantităţi foarte mici Fe_2O_3, Al_2O_3 etc. Din rocile eruptive care formează rezervele de bază de a., mineralele utile, dispersate sub formă de granule, se extrag şi se concentrează prin metoda flotaţiei. Multe zăcăminte de fosfaţi de calciu se află în rocile sedimentare, sub forma unui strat compact sau de concreţiuni (bucăţi de formă neregulată de diferite mărimi, cu suprafaţă neuniformă), conţinînd de obicei numeroase incluziuni de minerale străine (cuarţ, glauconit, calcit etc.), care poartă denumirea generală de *fosforite*. Ele s-au format prin sedimentare marină şi pe cale biochimică complexă, în marile rezervoare naturale de apă, din fosfaţii aduşi de pe uscat, care au trecut de obicei prin organismele animalelor şi ale plantelor marine şi s-au depus într-un mod sau altul. Unele fosforite s-au format prin acumularea excrementelor păsărilor care populează ţărmurile pustii ale mărilor, în regiuni alcătuite din calcare sau alte roci care

conţin calciu. Concentrarea lor se face prin ciuruire uscată sau umedă şi prin flotaţie. Fosforitele conţin de la fracţiuni de procent, pînă la 34—36% P_2O_5 şi, cu toate că sînt insolubile în apă, spre deosebire de a., în anumite condiţii, sînt accesibile asimilării de către plante. De aceea, ele se folosesc ca îngrăşăminte sub formă de *făină de fosforit*. Acţiunea lor este cu atît mai eficace cu cît sînt mai fin măcinate. După o mărunţire prealabilă în concasoare cu fălci, fosforitele se macină fin în mori cu cilindri, inele sau în mori tubulare. Deoarece minereul conţine în mod obişnuit 10—25% umiditate, care îngreuiază, iar în multe cazuri face imposibilă măcinarea, datorită aglomerării fosforitului umed în părţile interioare ale morilor, înainte de mărunţire se usucă în tobe rotative pînă la un conţinut de cel mult 2% umiditate. La fabricarea făinii de fosforit se degajă mult praf. Din acest motiv, instalaţia trebuie să fie ermetic închisă sau să se treacă prin ea un curent de aer care să ducă praful în aparatele pentru captarea prafului, cicloane sau filtre tubulare cu pînză. Calitatea făinii de fosforit se determină după conţinutul în P_2O_5 în apă şi după fineţea măcinării (tabelul 1). Zăcămintele importante se întîlnesc

Tabelul 1

Calităţi ale făinii de fosforit

Componente	Calitatea făinii de fosforit			
	I	II	III	IV
P_2O_5	22	20—22	18—20	16—18
H_2O (maximum)	3	3	3	3
Rest pe sită cu diametrul ochiurilor de 0,18 mm, maximum	20	20	20	20

de-a lungul litoralului Algerici, Tunisici şi Marocului, precum şi în diferite zone din U.R.S.S. (Hibinsk, Viatsk-Kamsk, Estonia, Briansk, Kursk, Donеţ, Kara-Tau, Baikal), S.U.A. (Idaho, Wyoming, Utah, Montana) şi altele. A. şi fosforitele se întrebuinţează în special (peste 90%) la prepararea îngrăşămintelor artificiale (superfosfaţi, termofosfaţi) la fabricarea acidului fosforic şi a diverselor săruri ale fosforului. A. bogat în fluor se utilizează la obţinerea acidului fluorosilicic $H_2(SiF_6)$. Totodată, din a. se fabrică şi porţelanuri fosfatice rezistente. *Bibl.:* Betehtin, A. G., *Curs de mineralogie*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1953 (trad. din limba rusă); Band, P., *Traité de chimie industrielle*, I. Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1951.

APĂ, H_2O, masa mol. 18,02, lichid incolor, de culoare albastră-verzuie în straturi groase, fără gust şi miros. Are structură unghiulară (α 104,5°), care în realitate este pseudotetraedrică, rezultată prin hibridizare sp^3, molecula de a. dispunînd de doi orbitali hibrizi ocupaţi cu cîte o pereche de electroni neparticipanţi (fig. 1).

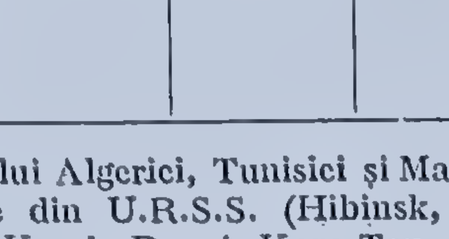


Fig. 1. Structura moleculei de apă.

Compoziţia a. a fost stabilită în perioada 1871—1905 prin experienţele lui Macquer, Cavendish, Lavoisier, Laplace ş.a. Hidrogenul şi oxigenul avînd mai mulţi izotopi, a. obişnuită conţine în proporţie mică şi combinaţiile reciproce ale acestora : $H_2^{16}O$; $H_2^{17}O$; $H_2^{18}O$; $HD^{16}O$; $HD^{17}O$; $HD^{18}O$; $D_2^{16}O$; $D_2^{17}O$; $D_2^{18}O$ şi T_2O. Prezintă un pronunţat moment electric de dipol μ 1,84, fiind un bun solvent, capabil să funcţioneze ca donor de electroni. Dacă în stare de vapori a. este formată din molecule neasociate, în stare lichidă şi în gheaţă, ele sînt asociate prin legătura de hidrogen. Gheaţa cristalină are o structură afinată, cu simetrie hexagonală (fig. 2), analoagă

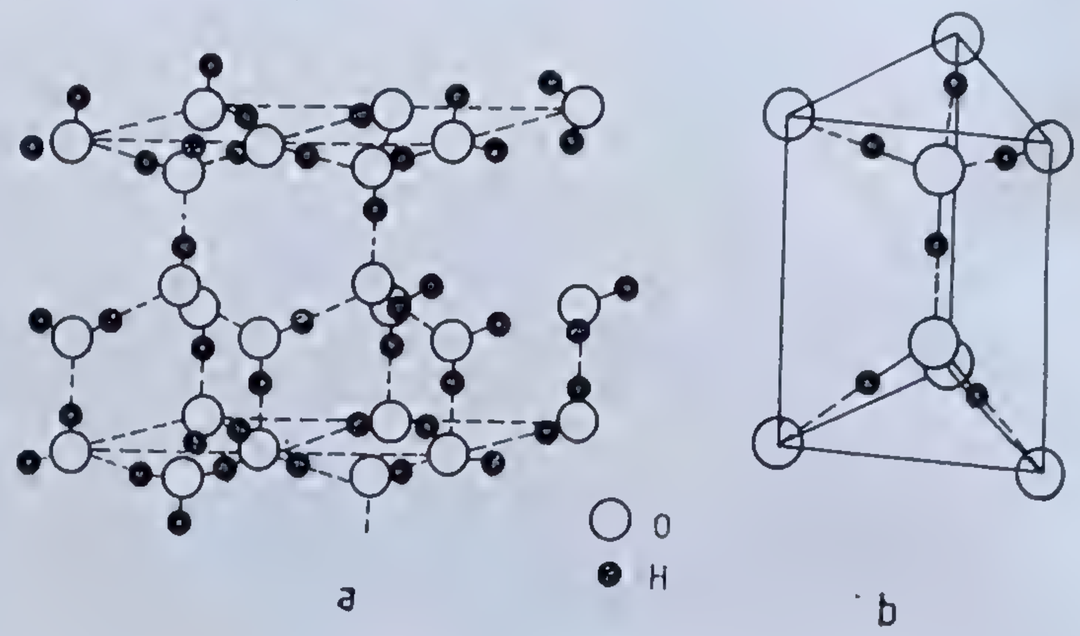


Fig. 2. Structura cristalină cu simetrie hexagonală a gheţii (a) şi coordinarea tetraedrică a atomilor de oxigen în gheaţă (b).

cu a β-tridimitului, în care orice moleculă de a. este coordinată de alte patru molecule de a., respectiv fiecare atom de oxigen este înconjurat tetraedric de alţi patru atomi de oxigen întocmai ca atomii de carbon în diamant. Totodată, fiecare atom de oxigen al unei molecule de a. este legat covalent de doi atomi de hidrogen ai moleculei proprii şi de alţi atomi de hidrogen proveniţi din două molecule diferite, prin legături de hidrogen. A. prezintă o serie de *proprietăţi anormale* datorită asocierii moleculelor prin legături de hidrogen. Astfel, densitatea a. în loc să scadă continuu cu temperatura, aşa cum se întîmplă la celelalte lichide, are valoarea maximă la 4°C şi anume egală cu unu. La 0°C, a. se solidifică mărindu-şi volumul (d 0,9168) cu 9% fiind mai uşoară decît a. lichidă, pe care pluteşte. Valoarea mică a densităţii gheţii este atribuită structurii afinate a reţelei cristaline. Drept consecinţă, sub 4°C, a. răcită îngheaţă, se ridică la suprafaţă sub forma unui strat protector faţă de temperatura exterioară, făcînd posibilă viaţa acvatică. A. trece în stare de vapori la 100°C mărindu-şi volumul de ~1 700 ori. Intervalul de temperatură anormal de mare în care a. se află în fază lichidă (0°C — 100°C) este atribuit, de asemenea, asocierii moleculelor de a., respectiv legăturilor de hidrogen. Cele două puncte extreme ale a., de solidificare, respectiv de fierbere la presiune normală, constituie temperaturile 0°C şi 100°C în *scara termometrică în grade Celsius*. Căldura specifică mare a a. (4,18 $J \cdot g^{-1}$) are un rol regulator asupra temperaturii a., deoarece temperatura lacurilor şi mărilor se schimbă mai lent decît a solului. Căldura latentă de vaporizare este anormal de mare : 40,7 $kJ \cdot mol^{-1}$. A. se dovedeşte un lichid puţin compresibil, prezentînd un minim la presiuni joase. În stare pură, ca urmare a unei ionizări proprii extrem de reduse, a. are o conductibilitate electrică mică :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- ; \; K = 1{,}01 \cdot 10^{-14} \text{ la } 25°C$$

Din această cauză, a. pură este greu de electrolizat. În schimb, ea are o constantă dielectrică mare (ε 81), fapt care-i conferă excelente proprietăţi ionizante şi de dizolvant, fiind unul din cei mai importanţi dizolvanţi pentru electroliţi şi chiar pentru combinaţii nepolare anorganice şi organice. Solubilitatea substanţelor în a. se datoreşte fie existenţei în molecula acestora de grupe OH capabile să formeze legături de hidrogen cu moleculele de apă, fie caracterului polar al unor ioni apţi a se înconjura cu molecule de a. prin forţe ion-dipolice. Conductibilitatea termică a apei este mică, de cca 100 ori mai

mică decît a argintului, **a.** fiind totuşi un conductor termic mai bun decît multe lichide organice. Molecula de **a.**, datorită caracterului puternic exoterm, este atît de stabilă, încît abia se disociază 10% prin ridicarea temperaturii la 2 500°C. Spre deosebire de oxigen, azot, iod, seleniu, telur, arsen şi stibiu, care nu reacţionează cu **a.**, numeroase elemente nemetalice sau metalice descompun **a.** la diferite temperaturi. Astfel, clorul reacţionează la întuneric, bromul la lumină, sulful la fierbere, fosforul la 250°C, borul, carbonul şi siliciul la roşu. Corespunzător cu poziţia lor în seria tensiunilor electrochimice, metalele reacţionează foarte diferit cu **a.** asemănător reacţiei acestora cu acizii minerali. Spre deosebire de metalele alcaline care reacţionează violent cu **a.** la rece, cu degajare de hidrogen, magneziul reacţionează numai la 100°C, iar fierul la 800°C. În contact cu oxizii unor nemetale sau cu oxizi ai unor metale plurivalente în stări de oxidare superioare, **a.** formează acizi, iar cu oxizii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase (excepţie beriliul), baze. Unele carburi, siliciuri, azoturi, fosfuri, arseniuri, sulfuri, selenuri, telururi reacţionează cu **a.** cu formare de hidroxizi metalici şi degajare de compuşi hidrogenaţi corespunzători. Sărurile provenite dintr-un acid tare cu o bază slabă hidrolizează sub acţiunea apei, cu caracter acid, iar cele ale unui acid slab cu o bază tare, cu caracter bazic. **A.** are proprietatea de a cataliza numeroase reacţii, cum sînt cele ale halogenurilor cu oxigenul, a hidrogenului sulfurat cu oxizii de azot, a hidrogenului cu clorul la lumină şi altele. Substanţele capabile să fixeze un număr de molecule de **a.** şi avînd o compoziţie chimică definită se numesc *hidraţi*. **A.** are un rol important în viaţa omului şi, pe lîngă întrebuinţarea ei în gospodărie, o mare cantitate de **a.** se foloseşte în agricultură, transport şi industrie. În industria chimică este folosită în cele mai variate scopuri. Mari cantităţi de **a.** se întrebuinţează sub formă de abur la încălzirea instalaţiilor, fabricarea gazului de apă din care se obţine hidrogenul necesar sintezei amoniacului, metanolului şi a altor produse chimice etc. Sin. *oxid de hidrogen*.

A. industrială. În industrie, **a.** are multiple utilizări, ca : materie primă (industria alimentară, farmaceutică, unele produse din industria chimică etc.) ; auxiliar în cele mai multe procese de fabricaţie (celuloză şi hîrtie, secţii de finisaj, lemn şi materiale de construcţii, metalurgie etc.) ; mijloc de transport al materiilor prime ; purtător de energie (hidroenergetică şi termoenergetică) ; element de răcire. În cadrul folosinţelor industriale ponderea cea mai mare o are utilizarea **a.** ca element de răcire, ajungînd uneori la 60—80% din totalul **a.** prelevate de industrie. Mari consumatoare de **a.** sînt de asemenea industria chimică, de rafinare a ţiţeiului, de celuloză şi hîrtie, industria alimentară.

A. tehnologică este utilizată direct în procesele tehnologice pentru obţinerea diverselor produse şi nu i se impun întotdeauna condiţii prea severe de calitate. Dintre cazurile de excepţie amintim : **a.** din industria alimentară (trebuie să corespundă cerinţelor unei **a.** potabile), **a.** utilizată în industria celulozei, hîrtiei şi industriei textile (turbiditate redusă, conţinut scăzut de fier şi mangan, duritate mică) ş.a. În funcţie de tehnologiile care o utilizează şi de gradul de recirculare, consumurile specifice de **a.** pot varia mult. De exemplu la fabricarea zahărului 1,8—20 m^3 **a.**/tonă, la fabricarea hîrtiei 62—376 m^3 **a.**/tonă, iar la fabricarea săpunului 0,9—37 m^3 **a.**/tonă. În tabelul 1 se prezintă consumul specific de **a.** pentru obţinerea unor produse industriale prin diferite metode. În scopul reducerii consumurilor de **a.** se impune o utilizare raţională, manifestată sub două aspecte : reutilizarea şi recircularea, aplicate după o prealabilă epurare (v. şi *Epurarea* **a.**) şi o eventuală recuperare a energiei termice. **A.** *de răcire* este utilizată pentru menţinerea temperaturilor de regim ale proceselor şi pentru răcirea directă a instalaţiilor sau a unor purtători de căldură. Cele mai mari consumatore de **a.** de răcire sînt centralele termoelectrice (130—190 m^3/MWh). În funcţie de cantitatea de **a.** disponibilă se poate adopta unul din sistemele de răcire : deschis, mixt (semideschis) sau închis. Sistemul deschis necesită cantităţi mari de **a.**, deoarece implică deversarea **a.**, care a preluat căldura, în emisar după o prealabilă răcire. Se preferă aceste sisteme, de exemplu în cazul amplasării centralelor termoelectrice pe malul mărilor şi oceanelor, cunoscînd că, pentru 1 t abur condensat, sînt necesare 50—70 t **a.** de răcire. În sistemul închis, **a.** care a preluat căldura este răcită şi recirculată, fără contact cu aerul. Cele mai utilizate sînt însă sistemele mixte, care implică recircularea **a.** după răcirea cu aer atmosferic în turnuri de răcire. În acest caz are loc o concentrare în săruri, datorită pierderilor de **a.** (prin evaporare, antrenare de picături şi purjă) şi este necesară o completare cu **a.** de adaos tratată. **A.** din circuit trebuie să îndeplinească indicii de calitate prevăzuţi de normative pentru evitarea unor efecte nedorite : depuneri microbiologice, depozite de cruste, depozite de nămol de altă natură, coroziune etc. În acest scop temperatura **a.** trebuie să fie cît mai scăzută, conţinutul în săruri de calciu şi de magneziu, de suspensii şi materii organice cît mai redus, iar acţiunea corozivă să fie neglijabilă. La sistemul deschis, crustele de carbonaţi sînt mai puţin frecvente, spre deosebire de sistemele cu recirculare unde formarea lor este dependentă atît de conţinutul de bicarbonaţi, cît şi de pierderea de CO_2. Pentru aducerea **a.** la condiţiile din circuitele de răcire se practică diferite procedee de tratare (v. şi *Tratarea* **a.**): dedurizarea şi decarbonatarea cu var sau cu schimbători de ioni, injectarea de acid pentru reducerea durităţii temporare şi adaosul de antiincrustanţi. **A.** din circuit se condiţionează şi prin dozare cu inhibitori de coroziune şi bioacizi.

Tabelul 1

Consumuri specifice de apă pentru cîteva tehnologii

Tehnologie	Procedeul	Consumul de apă
Fabricarea aluminei din bauxită	Procedeul Bayer	30 m^3 apă/tonă
	Procedeul Pechiney	6,5 m^3 apă/tonă
Fabricarea acidului sulfuric	Procedeul camerelor cu plumb	54—64 m^3 apă/tonă
	Procedeul de contact	40 m^3 apă/tonă
Fabricarea plăcilor P.F.L.	Procedeul umed	38 m^3 apă/tonă
	Procedeul uscat	3 m^3 apă/tonă
Tăbăcirea pielor	Tăbăcirea vegetală	12 m^3 apă/tonă
	Tăbăcirea minerală	100 m^3 apă/tonă

A. *pentru alimentarea cazanelor de abur* constituie un element esențial pentru termocentrale și pentru instalațiile care implică folosirea aburului. Pentru producerea unui kg de abur se consumă 1,1—1,2 dm^3 **a.** După cedarea căldurii, condensul format este recirculat în cazan, iar pierderile pe circuit sînt compensate prin aport de **a.** proaspătă. Concentrarea de săruri în cazan impune, ca și la circuitele de răcire, practicarea sistematică a unei purje. În scopul măririi eficienței în exploatarea cazanelor de abur, concretizată în reducerea consumului specific de metal și de combustibil, s-a ajuns la cazane cu presiuni în vecinătatea punctului critic (22,55 MPa și 374,2°C) și densități ale fluxului termic de 66 kW/m^2. Pentru funcționarea în aceste condiții severe se impun **a.** restricții deosebite de calitate, care merg pînă la cerințe apropiate de cele ale **a.** fizic pure, respectiv o conductivitate electrică de $4 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ la 18°C și conținut de SiO_2 de 0,002 ppm. Pentru a evita deficiențe grave în exploatare, datorate depunerilor, proceselor de coroziune și impurificării aburului, calitatea **a.** de alimentare este reglementată de normative, în funcție de regimul de exploatare al cazanelor. Indicatorii de calitate reglementează procedeele de tratare, care urmează să se aplice **a.** naturale și se referă la conținutul și natura sărurilor minerale, a materiilor organice, la concentrația și natura gazelor dizolvate. Principalele procedee de tratare sînt: a — dedurizarea cu reactivi chimici (var, carbonat de sodiu, hidroxid de sodiu, fosfat trisodic), dar mai ales cu schimbători de ioni puternic acizi, de forma R-Na; b — dedurizarea și decarbonatarea cu schimbători de ioni cationici de tip R-H și R-Na; c — demineralizarea parțială cu cationit slab acid, cationit puternic acid, anionit slab bazic (deci fără desiliciere); d — demineralizarea totală, completată cu un anionit puternic bazic, continuată, după caz, cu filtru cu pat mixt, ca treaptă de finisare; e — degazarea cu amoniac și hidrazină etc.

Apa în agricultură este utilizată în scopuri diverse: pentru piscicultură, în zootehnie, dar mai ales pentru irigații, unde cerințele sînt tot mai mari, în special în țările cu climă caldă și cu deficit mare de **a.** (din precipitații) în sezonul de vegetație. Agricultura deține 80% din consumul mondial de **a.**, cu o restituție de 10—20%, fiind răspunzătoare deci de cea mai mare risipă. Deoarece cca 20—30% din **a.** trimisă printr-un sistem de canale se pierde în mod obișnuit în drum spre culturi, în special datorită unor sisteme necorespunzătoare de depozitare și distribuție, problema economisirii apei și a judicioasei sale gospodăriri este o necesitate imperioasă. În tabelul 2 sînt prezentate suprafețele irigate și cantitățile de **a.** utilizate pe mari zone geografice, la nivelul anului 1970 (după date furnizate de FAO — Conferința din 1974). **A.** utilizată în irigații trebuie să aibă o mineralizare scăzută, deoarece în caz contrar apare pericolul sărăturării solului, rezultat al evaporării **a.** și al acumulării de săruri. Efectele cele mai defavorabile sînt determinate de prezența următoarelor săruri: NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$ și în special Na_2CO_3. Limitele admise pentru acest indicator variază în funcție de condițiile de udare, de drenaj, precum și de factorii meteorologici și agrotehnici. Irigarea unor suprafețe întinse, fără asigurarea drenării acestora, poate avea ca efect ridicarea pînzei freatice, provocarea de bălțiri și sărăturarea terenurilor. Din consumul total de **a.** în R. S. România, în agricultură se utilizează peste 40%, din care cca 70% reprezintă consumul de apă pentru irigații, restul fiind folosit în zootehnie (8%) și pisicultură (22%). Din **a.** folosită pentru zootehnie, cea destinată adăpării trebuie să corespundă unor cerințe de calitate, corespunzătoare **a.** potabile, mai tolerată însă în privința culorii, turbidității și proprietăților organoleptice.

Apa naturală. În natură nu există **a.** pură, deoarece, datorită interacțiunii cu mediul, ea se prezintă ca un sistem dinamic, complex, care conține gaze, substanțe minerale și organice dizolvate sau în suspensie. **A.** constituie un element fundamental al mediului natural, fără de care este de neconceput viața pe pămînt și totodată o resursă naturală esențială, cu un rol multiplu în viața economică. Ea are calitatea de a se regenera permanent, dar cantitatea ei pe glob este totuși limitată, iar procesul de poluare îngreunează satisfacerea cerințelor crescînde de **a.** prin afectarea resurselor. Măsurile cu caracter economic și administrativ pe plan mondial și la noi în țară urmăresc utilizarea rațională a resurselor de **a.**, mai ales datorită faptului că din stocul total de **a.** pe glob, de cca 1,4 mild. km^3, **a.** dulce reprezintă doar 40 mil. km^3. Din aceasta peste 75% este reținută în calotele polare. În tabelul 3 este prezentată distribuția **a.** pe glob. Rezervele de **a.** sînt deci limitate, pe cînd cerințele de **a.** cresc continuu, în condițiile exploziei demografice și a dezvoltării economice. Din punct de vedere al balanțelor cantitative, R.S.România este una din țările relativ sărace în resurse de **a.** (1680 m^3/locuitor), situîndu-se pe locul 22 în Europa. Resursele de **a.** utilizate în țara noastră sînt constituite din **a.** rîurilor interioare, fluviul Dunărea și **a.** subterane. Dunărea, cu un stoc mediu multianual de 170 mild.m^3 la intrarea pe teritoriul țării noastre, este cea mai bogată sursă de **a.** și prezintă avantajul unei regularizări naturale a debitelor. Dezavantajele sînt legate de poziția sa periferică, care limitează zona de folosire, și de faptul că este arteră de navigație europeană. Din rezervele de **a.** subterane, evaluate la o capacitate de prelevare de 8 mild.m^3, sînt utilizabile doar cca 4,5 mild. m^3/an. Principala sursă de **a.** o reprezintă rețeaua de rîuri interioare. R.S.România dispune de o rețea relativ densă de cursuri de **a.** cu distribuția neuniformă în spațiu și debite variabile. Datorită

Tabelul 2

Suprafețele irigate și cantitățile de apă utilizate, pe zone geografice, în 1970

Regiunea	Suprafețe irigate (mil. ha)	apă utilizată (mild. m^3)
Africa (fără Egipt, Sudan și Libia)	2	14
Orientul apropiat (inclusiv Egipt, Sudan și Libia)	16	109
America Latină	8	59
Asia (fără China și U.R.S.S.)	75	899
China și celelalte țări socialiste asiatice	78	1167
U.R.S.S. și țările socialiste europene	14	95
America de Nord, Europa de Vest, Australia și Oceania	33	228
Total	226	2576

raportului dintre debitul minim și cel maxim, care poate ajunge pînă la 1/1000 și chiar 1/2000, din cele 37 mild.m³ transportați într-un an hidrologic mediu de rîurile interioare, resursa asigurată în regim natural reprezintă cca. 5 mild. m³. Cerințele de a. în R.S. România au cunoscut în ultimii 30 de ani o creștere spectaculoasă. Față de 1,4 mild. m³ în 1950, în 1980 s-au prelevat 20 mild. m³, din care 11,5 mild. m³ (fig. 3) din rîurile interioare, adică de 2 ori potențialul natural al acestei surse, datorită utilizării repetate a a. pe cursul unui rîu și lucrărilor hidrotehnice realizate.

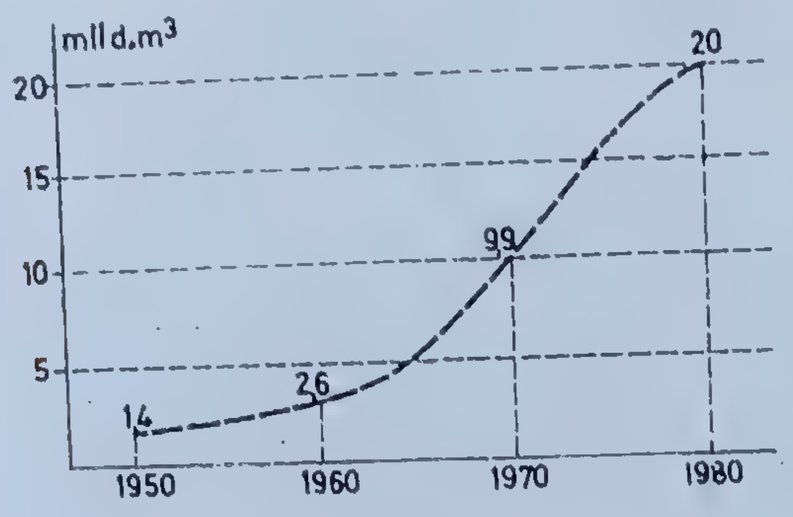


Fig. 3. Cerințele de apă în R. S. România.

prin transpirație, respirație și moartea organismelor) și circuitul a.-om-a. (intervenția activității umane în circuitul natural). Bilanțul a. în natură este dat de relația $P = E + S + (R - C)$, unde: P reprezintă precipitațiile, E — evaporarea, S — scurgerile, R — rezerva formată în anii cu precipitații bogate, iar C — consumul din această rezervă. În tabelul 4 sînt prezentate balanțe anuale ale circuitului apei pe glob (în mii km³).

Tabelul 3

Distribuția apei pe glob

Total	1,4 mild. km³
— apa oceanelor și mărilor	1,362 mild. km³ = 97,3 %
— apa dulce	38 mil. km³ = 2,7 %
din care:	
— calote polare și ghețari	29,336 mil. km³ = 77,2 %
— apa subterană* și umiditatea solului	8,512 mil. km³ = 22,4 %
— lacuri și bălți	133 mii km³ = 0,35 %
— atmosferă	15,2 mii km³ = 0,04 %
— rîuri	3,8 mii km³ = 0,01 %

* cca 2/3 se află la adîncimi de peste 750 metri

Clasificarea a. naturale. După conținutul și caracterul impurităților, a. naturale pot fi clasificate în a. dulci, sărate, moi, dure, limpezi, tulburi, colorate etc. În funcție de concentrația substanțelor dizolvate, se pot distinge: a. dulci (substanțe solubile <0,1 %), a. mineralizate (substanțe solubile 0,1—5 %) și a. sărate (substanțe solubile > 5 %). În funcție de etapa circuitului natural, se poate face următoarea clasificare: a. meteorice; a. de suprafață; a. subterane. La rîndul lor, aceste tipuri se pot subclasifica după diferite criterii. De exemplu, a. de suprafață se împart în: a. dulci (curgătoare și stătătoare) și a. sărate (lacuri, mări și oceane). A. subterane se pot clasifica în funcție de: compoziția chimică, în a. bicarbonatate, sulfatate, radioactive etc.; de gradul de mineralizare în: a. dulci (reziduu <0,1 %) și a. minerale (reziduu > 0,1 %); de poziția lor în: a. (pînză) freatică de adîncime medie și de adîncime mare; după origine în: a. de infiltrație (din circuitul natural), a. juvenile (din epoci geologice îndepărtate) și a. regenerate (din metamorfismul rocilor).

A. *meteorice* fac parte dintre cele mai curate a. avînd duritatea foarte mică (sub 1°D), reziduul fix foarte redus (30—40mg/dm³), iar *p*H 5,3—5,6. Conținutul ridicat în CO_2 și O_2 al a. de ploaie îi conferă capacitatea de a dizolva carbonații de calciu și magneziu din sol, conform reacțiilor:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$$
$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Mg(HCO_3)_2$$

Tabelul 4

Balanțe anuale ale circuitului apei pe glob

	Precipitații	*Evaporare*	*Scurgeri*
— Oceane	385	425	—40
— Continente	111	71	+40
— Europa	6,6	3,8	2,8
— Asia	30,7	18,5	12,2
— Africa	20,7	17,3	3,4
— America de Nord	15,6	9,7	5,9
— America de Sud	28,0	16,9	11,1
— Australia (+ Oceania)	7,1	4,7	2,4
— Antarctica	2,4	0,4	2,0

Circuitul a. în natură. Existența a. într-o formă sau alta este determinată pe suprafața globului de condițiile climaterice. Prin succesiunea continuă a evaporării a., gheții, zăpezii, condensării, precipitării și scurgerii apare marele circuit natural al a. În cadrul lui se disting circuite secundare, dintre care prezintă importanță deosebită circuitul biologic (pătrunderea a. în organismele vii și redarea ei în circuitul natural

A. meteorice constituie rareori surse de alimentare cu **a.** Compoziția lor depinde de puritatea atmosferei, de durata și intensitatea precipitațiilor, de condițiile locale. Dintre principalii impurificatori se pot menționa: gaze dizolvate (CO_2, O_2, N_2), suspensii antrenate din atmosferă (polen, spori, bacterii, argilă, silice etc.), iar în zonele industrializate cantități variabile de impurificatori specifici (H_2S, HCl, SO_2, SO_3, oxizi de azot, funingine etc.). Cu creșterea duratei precipitațiilor, concentrațiile unora dintre impurități scad, astfel că **a.** ploilor de lungă durată este mai curată.

A. *de suprafață dulci* sau **a.** continentale constituie principala sursă de **a.** datorită cantităților mari disponibile. Compoziția lor este variată și variabilă, fiind influențată de o serie de factori cum sînt: factori climaterici, geomorfologici, natura rocilor și a albiei, lucrări hidrotehnice, afluenții și precipitațiile, factori antropogeni, fenomene fizice, chimice și biologice care au loc etc. Compoziția **a.** curgătoare (rîuri, fluvii) depinde în particular de preponderența **a.** care le alimentează: **a.** subterane (izvoare) cu compoziție constantă, debite variabile, mineralizație ridicată etc.; **a.** meteorice cu compoziție și debite variabile și **a.** reziduale cu compoziție și debite în funcție de proveniență. Primăvara și toamna predomină **a.** meteorice și în consecință scade mineralizația și crește cantitatea de suspensii, mai ales în perioada viiturilor. Iarna, în perioada de etiaj (**a.** mici) mineralizația este maximă și **a.** sînt mai limpezi; **a.** reziduale au în general o acțiune specifică, care depinde atît de compoziția, cît și de debitul lor în raport cu debitul **a.** curgătoare (grad de diluție). Reacțiile chimice, procesele fizice și ciclul vieții biologice cauzează modificări permanente ale unor proprietăți ale **a.** de suprafață curgătoare, variind cantitatea de substanțe organice, oxigen etc. **A.** rîurilor și a fluviilor este în general slab mineralizată (0,05—1,6 g/dm³), conținînd în special Ca^{2+} și HCO_3^-, mai rar SO_4^{2-} și Cl^-. Fluvii cu mineralizație maximă sînt considerate Tamisa și Nilul, care conțin 1,6 g/dm³ săruri dizolvate. Conținutul în suspensii variază în limite largi (0,002—10g/dm³) iar *p*H-ul oscilează între 6,6 și 8,6, valoarea minimă corespunde rîurilor alimentate din bălți și zone mlăștinoase. În tabelul 5 se dau limitele de variație a cîtorva caracteristici ale apelor pe cursul unor rîuri din R.S. România.

A. *stătătoare dulci* (bălți, lacuri, lacuri de acumulare) au compoziția mai puternic influențată de fenomenele biologice, datorită nămolului sedimentat în cantități mult mai mari. Volumul mare de **a.** asigură o constanță a compoziției, variații mai mari fiind provocate de afluenți, de agitarea la suprafață (micșorînd duritatea temporară), precum și de dezvoltarea în anumite perioade a unor alge verzi. Concentrația materiilor organice dizolvate și în suspensie este foarte mare: de la 50 mg/dm³, în medie, în lacuri și pînă la 850 mg/dm³ în bălți, valori mult superioare celor datorate doar organismelor din plancton. Dintre materiile organice prezintă importanță substanțele humice, provenite din descompunerea plantelor și a turbei. **A.** curgătoare și stătătoare reprezintă principala sursă de **a.** datorită debitelor asigurate. Echilibrul biologic caracteristic acestor **a.** este mereu perturbat, în condițiile unei poluări tot mai accentuate, astfel încît autoepurarea nu asigură calitatea necesară pentru diversele folosințe.

A. *mărilor și oceanelor* este puternic mineralizată, cauza fiind de natură originară. Mările interioare au concentrație în săruri fie mai mari (Marea Mediterană: 39,49 g/dm³), fie mai mici (Marea Neagră 17,2 g/dm³ din care în majoritate NaCl) decît **a.** oceanelor. Componenții salini au următoarele proporții medii: NaCl 83,67%; $MgCl_2$ 8,5%; $MgSO_4$ 3,60%; $CuSO_4$ 4,20%, KCl 0,03. Marea Neagră prezintă următoarele caracteristici mai importante: salinitate 14—22 g/dm³ (medie 17,20g/dm³), Cl^- 50—55%, SO_4^{2-} 6—8%, Na^+ 30—35%, K^+ 1%, Ca^{2+} 1%, Mg^{2+} 1—4%. **A.** mărilor și oceanelor are durități foarte mari, de ordinul sutelor de grade. Între ionii prezenți în aceste **a.** există următoarele relații: $Cl^- > SO^{-2}_4 > HCO_3^-$ și $Na^+ > Mg^{+2} > Ca^{+2}$. Mările interne și unele lacuri sărate pot prezenta salinități mai mari. În perspectivă, **a.** mărilor și oceanelor reprezintă o sursă importantă de **a.**, în prezent însă metodele de desalinizare nu pot concura încă din punct de vedere economic cu tratamentele **a.** din sursele de **a.** dulce.

A. *subterane* sînt alimentate în proporție de peste 99% din **a.** de infiltrație și reprezintă o sursă foarte convenabilă de **a.** potabilă, în cazul unor rezerve suficient de mari. În urma proceselor fizico-chimice și în mai mică măsură a celor biologice, acestea prezintă caracteristici destul de puțin variabile în timp. Cantitatea de oxigen este redusă, în schimb dioxidul de carbon atinge concentrații de la 15 la 100 mg/dm³; gradul de mineralizare și duritate este în general ridicat; temperatura este relativ constantă. Compoziția **a.** subterane și în special a celor freatice poate suferi transformări importante în urma activității umane.

A. de izvor este foarte limpede (suspensii = 0—15 mg/dm³); are o mineralizație care depinde de natura rocilor solului; *p*H = 6,6—7,2; temperatură 4—14°C; reziduu 30—100 mg/dm³; calciu 3—14 mg/dm³. Are calități pe deplin satisfăcătoare pentru o **a.** potabilă, dar doar în cazuri rare se găsește în cantitățile necesare pentru alimentarea centrelor urbane mari.

A. *minerale* reprezintă un caz particular al celor subterane. Ele sînt de obicei de origine juvenilă și nu rezultă în circuitul natural al apei. Termenul „minerală" este impropriu și după Bardet **a.** minerală este o **a.** din sursă naturală, a cărei utilizare produce modificări asupra organismului uman, care poate fi exploatată favorabil. Gradul de mineralizare nu este un factor determinant al efectului terapeutic. Acesta depinde

Tabelul 5

Caracteristici ale apelor unor rîuri din R. S. România

Riul	Suspensii mg/dm³	Oxidabilitate ($KMnO_4$) mg/dm³	Ioni dizolvați				
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	*p*H
1. Argeș	0—1289	4—36	15—70	1—20	13—73	7—222	5,6—6,7
2. Bega	4—624	2—16	25—41	6—23	6—34	5—11	6,8—7,9
3. Crișul Repede	0—408	1—14	10—104	1—53	4—52	3—17	6,6—8,1
4. Ialomița	0—790	2—14	30—155	2—31	14—160	6—1555	5,9—7,0
5. Jiu	0—3531	1—69	9—88	1—41	3—120	5—350	6,8—7,8
6. Olt	0—1508	2—98	12—92	2—33	3—102	4—169	6,9—7,9
7. Mureș	6—1204	2—36	18—158	2—37	2—127	4—218	6,5—7,9
8. Prut	23—1199	4—16	9—71	12—60	45—217	19—56	7,5—8,3
9. Someș	20—3522	1—25	16—132	4—139	21—188	13—204	6,5—8,6
10. Tisa	3—190	1—10	17—46	2—25	11—83	4—59	6,8—8,0

de : termalitate, prezența gazelor dizolvate (O_2, CO_2, H_2S, CH_4, N_2, gaze rare), radioactivitate, modificări ale *p*H-ului, prezența unor substanțe de natură minerală (compușii unor elemente cu acțiune catalitică diastazică sau terapeutică) sau organică (hormoni, antibiotice etc.). Conținutul în acid carbonic și H_2S este deosebit de important. **A.** minerale se pot clasifica după temperatură în **a.** reci ($t<20°C$), **a.** hipotermale (20—35°C), **a.** mezotermale (35—50°C), **a.** hipertermale ($t>50°C$), sau după compoziție în **a** : acidulate, feruginoase, sulfuroase, sulfatate, radioactive etc. În țara noastră se găsesc numeroase localități balneo-climaterice cu surse de **a.** minerale. De exemplu : Buziaș (**a.** carbogazoase și feruginoase), Călimănești, Căciulata, Govora (**a.** sulfuroase saline), Slănic Prahova, Ocna Sibiului, Doftana (saline) ș.a. **A.** *geotermale* sînt **a.** subterane cu o temperatură peste 40°C. Prezența acestor **a.** în scoarța terestră presupune existența anomaliilor geotermice, determinate de condițiile fizico-geologice specifice fiecărui segment de scoarță. În contextul crizei energetice, valorificarea acestor **a.** ca sursă de energie capătă o deosebită importanță și amploare. Au fost identificate și cercetate zăcămintele de **a.** hipertermale (cu temperaturi cuprinse între 50°C și 130°C) din Cîmpia de Vest a țării, Oltenia, Muntenia și sudul Dobrogei. Cele mai importante zăcăminte de **a.** hipertermale se găsesc în subsolul Cîmpiei de Vest a țării, pe aliniamentul Timișoara—Oradea—Satu Mare. Din calculele estimative rezultă că resursele hidrogeotermale ale țării pot fi apreciate la un echivalent energetic care ar depăși un milion tone combustibil convențional pe an. Compoziția **a.** geotermale variază în funcție de activitatea vulcanică și magmatică în care se află zăcămîntul. Astfel, unele **a.** geotermale prezintă o mineralizare ridicată, de la 2 la 4 g/dm³ (uneori chiar peste 10 g/dm³), conferită în majoritatea cazurilor de conținutul în ionii de Na^+, Cl^- și HCO_3^-. În funcție de natura și raportul componenților, **a.** geotermale pot avea fie caracter corosiv, fie caracter incrustant asupra conductelor și instalațiilor, necesitînd din acest motiv un tratament prealabil corespunzător. **A.** geotermale din Sud-Vestul țării au o mineralizație care variază între 0,89—13 g/dm³. Ele sînt **a.** bicarbonatat sodice cu tendință de trecere spre clorurat sodice. Se remarcă conținutul relativ ridicat în materii organice (COT de 75—355 mg C/dm³). Dintre alți componenți cu pondere mai mare în anumite **a.** geotermale se pot menționa : compuși fenolici pînă la 34 mg/dm³, borul pînă la 15 mg/dm³ ș.a. Unele **a.** geotermale prezintă o radioactivitate ridicată, determinată de prezența elementelor radioactive cu timp de înjumătățire foarte mare. Radioactivitatea **a.** geotermale de la noi din țară este relativ scăzută. În tabelul 6 sînt prezentați principalii indicatori ai

Tabelul 6

Principalii indicatori ai apelor hipertermale din Sud-Vestul R. S. România

Nr. crt.	Indicator	U.M.	Valoare
1.	Suspensii	mg/dm³	2,4—241
2.	Salinitate	mg/dm³	1 600—10 570
3.	Oxidabilitate	mg $KMnO_4$/dm³	86—231
4.	Fenol	mg/dm³	0,47—15
5.	Cloruri	mg/dm³	10—5 000
6.	Hidrogen sulfurat	mg/dm³	0,13—4,4
7.	Bicarbonați	mg/dm³	85—2 164
8.	Sulfați	mg/dm³	0—11,5
9.	Ioduri	mg/dm³	0,74—31,4
10.	Calciu	mg/dm³	2,3—120
11.	Magneziu	mg/dm³	2—111
12.	Sodiu	mg/dm³	500—3 400
13.	Amoniu	mg/dm³	3—44
14.	Fier	mg/dm³	0—21

a. hipertermale din sud-vestul țării. În zona Oradea—Borș în calcarele de vîrstă triasică s-a pus în evidență un acvifer cu caracteristici diferite. Astfel în zona Borș, temperatura **a.** depășește 125°C, **a.** fiind bicarbonatat calcică cu o mineralizație de 12—13 g/dm³. În zona Oradea, **a.** este sulfurat-bicarbonatat-calcică cu mineralizație de 1 g/dm³ și cu o temperatură între 75°—100°C. Compoziția chimică a **a.** geotermale are o influență majoră asupra condițiilor de utilizare și asupra mediului înconjurător. În această privință, **a.** hipertermale ridică două probleme principale : preîntîmpinarea formării crustelor de carbonat de calciu în zona superioară a forajului și în instalațiile energetice, printr-o tratare adecvată (stabilizare), și prevenirea poluării emisarilor datorită încărcării organice, mineralizației ridicate, temperaturii de evacuare prin epurarea **a.** geotermale după utilizarea lor. În prezent se disting următoarele utilizări ale **a.** geotermale : în balneoterapie și agrement ; în sisteme termice pentru încălzire (sere, locuințe, apă menajeră) ; în topitorii de in și cînepă etc. În perspectivă, gama utilizării acestor surse naturale se va extinde la sisteme de pompe termice și generatoare de energie electrică. Pe plan mondial se cunosc realizări în domeniul utilizării **a.** geotermale pentru producerea energiei electrice. Alături de folosințele legate de valorificarea potențialului termic, se preconizează posibilitățăți de extragere din aceste **a.** a unor substanțe utile. O gospodărire judicioasă a resurselor hidrogeotermale implică valorificarea completă a energiei termice și a substanțelor utile, prin utilizarea lor în trepte succesive.

Indicatori fizico-chimici de calitate ai **a.** *Temperatura* **a.** variază în funcție de proveniența ei. **A.** din sursă subterană se caracterizează printr-o temperatură relativ constantă, în schimb cele din surse deschise prezintă variații mari în funcție de anotimp (rîul Rîmnicu-Sărat 0°—38°C ; Argeșul 0°—32°C). În cazul surselor de **a.** deschise, creșterea temperaturii favorizează procesele de autoepurare și dezvoltarea unor alge. Deversarea unor **a.** reziduale fierbinți poate provoca însă micșorarea conținutului de oxigen, în asemenea măsură încît încep procese de fermentare și degradare a **a.**

Culoarea **a.** *naturale* se datorește substanțelor de natură minerală sau organică, în suspensie sau dizolvate. Cei mai frecvenți compuși răspunzători pentru culoarea **a.** sînt : compuși ai fierului, substanțe humice, dezvoltarea exagerată a unor alge, coloranți organici deversați cu **a.** reziduale incomplet epurate etc. În funcție de starea de dispersie a substanțelor care provoacă culoarea se deosebește : culoarea aparentă (se poate îndepărta prin filtrare deci se datorește unor substanțe în suspensie) și culoarea proprie sau reală (cauzată de substanțele dizolvate sau în stare coloidală). Intensitatea culorii **a.** naturale se măsoară în grade în scara platin-cobalt.

Gustul și mirosul, denumite și proprietăți organoleptice deoarece se determină prin mijlocirea simțurilor, sînt determinate de numeroase cauze : compoziția chimică a **a.**, existența unor substanțe volatile, dezvoltarea algelor și a altor plante, a produșilor metabolismului acestora, deversării unor deșeuri solide sau a **a.** reziduale, tratamentelor aplicate **a.** etc. Creșterea temperaturii intensifică anumite gusturi și mirosuri, datorită volatilizării unor componente. Substanțele care influențează gustul și mirosul pot fi organice sau anorganice, dizolvate sau în suspensie în **a.** În general, substanțele minerale influențează gustul **a.** fără a-i conferi un miros specific. În cazul tratării **a.** pot apărea proprietăți organoleptice necorespunzătoare, datorită excesului de reactivi de coagulare, produșilor de clorurare în cazul unor **a.** impurificate organic etc. Datorită cauzelor menționate pot apărea gusturi și mirosuri specifice, uneori greu de definit : de pămînt, de pește, de baltă, de iarbă, de mucegai, aromatic etc. Intensitatea gustului și mirosului se exprimă în grade și se determină prin metoda diluției.

Turbiditate și suspensii. Turbiditatea sau tulburitatea reprezintă gradul de opacitate imprimat **a.** de substanțele în suspensie sau în stare coloidală. Uneori această caracteristică se

exprimă prin opusul ei, adică transparența, care poate fi convertită în turbiditate. Compușii care determină turbiditatea sînt de natură diversă și se găsesc în diferite grade de dispersie, de la coloizi pînă la suspensii gravitaționale. Suspensiile gravitaționale sînt de natură silicioasă, se depun repede și sînt prezente în a. de suprafață, în special în perioada viiturilor de primăvară și toamnă. Suspensiile pămîntoase, de natură argiloasă și în special cele în stare coloidală sînt foarte fine și sînt frecvent întîlnite în a. naturale. Substanțele care dau turbiditatea pot fi de natură minerală sau organică: nisip, mîl, particule de argilă, alge, silice, hidroxid feric coloidal, plancton, substanțe humice ș.a. Uneori creșterea turbidității se datorește separării sub forma coloidală a unor carbonați și hidroxizi, ca urmare a micșorării conținutului de CO_2 aferent, respectiv a hidrolizei urmată de oxidare. Determinarea turbidității se face prin metode optice: prin transparență, prin comparare și fotometric, exprimîndu-se în grade de turbiditate (grade de silice, Jackson). Se înțelege prin grad de silice turbiditatea unei a. echivalentă turbidității date de un conținut de 1 mg SiO_2/dm^3. Conform STAS 6323-61, un grad de turbiditate reprezintă tulbureala produsă de 1 mg caolin sau pămînt de infuzorii în suspensie într-un litru de a. distilată. O a. tulbure nu poate fi folosită ca a. potabilă datorită atît aspectului necorespunzător, cît și pericolului de infectare. Aprecierea turbidității se mai poate face prin determinarea gravimetrică a suspensiilor reținute pe hîrtie de filtru. Metoda este laborioasă și cu precizie mică. Pentru aprecierea cantității și a compoziției granulometrice a suspensiilor se folosește curba depunerilor volumetrice, dar mai ales curba depunerilor gravimetrice.

*p*H. *Aciditate și alcalinitate.* În general alcalinitatea, respectiv aciditatea, unei soluții apoase se exprimă prin concentrația, sau mai exact prin activitatea ionilor de hidrogen. În a. naturale, valoarea *p*H-ului determină în mare măsură procesele biologice și chimice și condiționează tratamentele aplicate a. și caracterul corosiv al acesteia. Pentru desfășurarea normală a proceselor biochimice este necesar un domeniu restrîns de *p*H, cuprins între 6,5—8,5. Eficiența unor operațiuni de tratare este funcție directă de *p*H (coagulare, deferizare, demanganizare etc.) A. cu *p*H scăzut au o puternică acțiune corozivă, iar cele alcaline spumează intens. O a. chimic pură este neutră (*p*H = 7). În a. naturale *p*H-ul este influențat de compușii existenți. Dintre aceștia un rol important îl au sistemele tampon: $H_2CO_3 - HCO_3^-$. Acidul carbonic se disociază conform reacției:

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

unde:

$$[H^+] = K \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}$$

Din această relație rezultă efectul tampon al unui asemenea sistem, potrivit căruia *p*H-ul variază puțin cu diluția, dar mult cu schimbarea acestui raport. În a. naturale, valoarea *p*H-ului depinde însă și de conținutul de CO_2 liber. Cea mai mare parte a CO_2 existent în a. este dizolvat fizic. Între concentrația CO_2 liber (CO_2aq) și acidul carbonic există un raport constant. Ca urmare variația *p*H-ului se poate exprima prin relația:

$$pH = -\log K_1K_2 + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2aq]}$$

unde:

$$K_1 = \frac{[CO_2aq]}{[H_2CO_3]} \quad \text{și} \quad K_2 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

Aciditatea a. naturale se datorește de obicei CO_2-ului liber, mai rar acizilor organici și minerali, sau sărurilor acizilor tari cu baze slabe. Dintre acizii organici mai frecvent sînt prezenți acizii humici și uneori acidul acetic. Acizii minerali apar doar accidental la deversarea unor a. reziduale acide. Alcalinitatea totală a a. naturale (m) se datorește în special ionilor HCO_3^- și în mai mică măsură contribuției CO_3^{2-} și fosfaților. Practic toată alcalinitatea este dată de bicarbonații de calciu și magneziu. Hidroxidul de sodiu este prezent în a. epurate chimic sau a. reziduale puternic bazice.

Dioxidul de carbon. A. meteorice dizolvă cantități apreciabile de CO_2. Concentrația lui scade în a. subterane, datorită reacțiilor chimice. În a. de suprafață are loc o mărire a cantității de CO_2, pe de o parte datorită dizolvării sale din atmosferă, pe de altă parte datorită fenomenelor de descompunere. Între forma liberă și sărurile acidului carbonic se stabilește următorul echilibru:

$$M(HCO_3)_2 \rightleftharpoons MCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Apar astfel toate formele de CO_2 din a.: liber, semilegat în carbonații acizi și legat în carbonați. La *p*H $\leqslant$ 4 în a. este prezent doar CO_2 liber, la *p*H=8,4 apare preferențial ca bicarbonați; iar la *p*H $\geqslant$ 10,5 doar sub formă de carbonați. Constanta de echilibru a reacției de mai sus este:

$$K = \frac{[CO_2]}{[HCO_3^-]^2}$$

Rezultă că pentru menținerea bicarbonaților în soluție este necesară o anumită cantitate de CO_2 liber, denumit dioxid de carbon aferent sau de „echilibru", iar cantitatea care depășește această valoare reprezintă „dioxid de carbon agresiv", adică capabil de a produce cu carbonații noi cantități de bicarbonați. CO_2 liber = CO_2 aferent + CO_2 agresiv. CO_2 nu dăunează calității a. potabile, dimpotrivă îi conferă gust de prospețime. Prin dizolvarea unor metale toxice, CO_2 agresiv poate face a. nepotabilă. În a. de alimentare a cazanelor, CO_2 liber trebuie să lipsească, deoarece produce o puternică coroziune a tolelor cazanelor.

Duritatea este proprietatea conferită a. de către totalitatea sărurilor solubile de calciu și magneziu. În funcție de anionii implicați se deosebesc: duritatea temporară (d_{tp}) dată de suma bicarbonaților de calciu și de magneziu (după unii autori și de cantitățile mici de carbonați alcalino-teroși, în conformitate cu produsul lor de solubilitate). La încălzire d_{tp} se elimină, avînd loc reacțiile:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 \rightleftharpoons MgCO_3 + CO_2 + H_2O$$

și duritatea permanentă (d_p) este formată de celelalte săruri solvite de calciu și de magneziu (sulfați, cloruri etc.). Duritatea totală (d_T) este suma celor două durități. Se exprimă în grade de duritate. Gradul de duritate reprezintă în R. S. România duritatea echivalentă a 10 mg CaO/dm^3 (identic cu gradul de duritate german). Gradul de duritate francez este 10 mg $CaCO_3/dm^3$, cel englez 1 grain $CaCO_3$/galon a. sau 1° englez = 14,26 mg$CaCO_3/dm^3$. Duritatea a. se poate exprima și în mval: 1 mval = 2,8°d. În funcție de duritatea lor, a. naturale se pot clasifica în: foarte moi (d_T = 0—4 grade); moi (d_T = 4—8 grade); slab dure (d_T = 8—12 grade), mijlocii dure (d_T = 12—18 grade), dure (d_T = 18—30 grade), foarte dure (d_T > 30 grade). A. dură provoacă greutăți mari în folosințele industriale, ca de exemplu depunerea de cruste în cazul cazanelor de abur etc.

Oxigen, materii organice. În a. meteorice și în cele freatice concentrația oxigenului dizolvat este aproape de limita de solubilitate, determinată de presiunea parțială și temperatură. A. subterane de mare adîncime conțin foarte puțin oxigen dizolvat datorită reacțiilor chimice. În a. de suprafață, concentrația oxigenului depinde și de numeroasele procese fizice, chimice și biologice ale ciclului vieții acvatice. Ca urmare a proceselor de degradare aerobă poate apărea un „deficit de oxigen" (diferența dintre cantitatea de oxigen

care saturează a. la presiunea și temperatura dată și conținutul real), care poate provoca dispariția completă a vieții aerobe. Rezultă o corelație directă între oxigenul dizolvat și concentrația materiilor organice din a. Prezența oxigenului favorizează deferizarea și demanganizarea a., formarea stratului de protecție în rețeaua de distribuție și totodată conferă gust de prospețime a. potabile. În a. de alimentare a cazanelor oxigenul este nedorit, fiind un factor activ de coroziune. Substanțele organice nu sînt admise în a. potabilă datorită atît caracterului toxic, cît și faptului că denotă o eventuală infectare a a. Existența amoniacului și nitriților indică procese de putrefacție în plină desfășurare și a. nu este potabilă. Amoniacul și azotiții pot avea însă o origine anorganică, lucru de care trebuie ținut seama la interpretarea datelor analitice. În lipsa azotiților și amoniacului, azotații reprezintă faza finală de mineralizare a compușilor organici cu azot și, deși a. este potabilă, rămîne suspectă, deoarece în anumite condiții poate avea loc o reinfectare a ei. În absența oxigenului au loc procese fermentative anaerobe cu formare de CH_4,CO_2, SH_2, acizi organici, N_2 și NH_3. Conținutul în substanțe organice definește gradul de impurificare organică, care se poate exprima în diferite moduri. Oxidabilitatea chimică, sau consumul chimic de oxigen (CCO) reprezintă cantitatea de oxigen echivalentă cu consumul de oxidant ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, sulfat de ceriu, persulfat de potasiu etc.), folosit la mineralizarea substanțelor organice dintr-un dm^3 de a. Metoda este uzual folosită, prezintă însă inconvenientul că nu indică întreg conținutul de materii organice, ci doar pe cele oxidabile în condițiile determinării, totodată este afectată de erori datorită prezenței substanțelor anorganice ușor oxidabile. Consumul biochimic de oxigen, CBO_5, reprezintă cantitatea de oxigen necesară pentru mineralizarea biochimică a substanțelor organice dintr-un dm^3 de a. la temperatura de 20° C. O metodă directă, reproductibilă și neinfluențată de parametrii de lucru, pentru determinarea compușilor organici, este dozarea carbonului organic total (COT) prin ardere catalitică în analizoare speciale. Cantități mici de materii organice pot fi decelate prin metode spectrofotometrice (UV și IR), gazcromatografice, sau spectrografice de masă.

Cloruri, sulfați, silicați, fosfați. Toate a. naturale conțin cantități variabile de cloruri, datorită solubilității ridicate a acestora. Originea lor este anorganică și incidental organică, fiind însoțite în acest ultim caz de amoniac, substanțe organice și azotiți, a. nefiind potabilă. În folosințele industriale, concentrația de cloruri este limitată de acțiunea activatoare a Cl^- în procesele de coroziune a metalelor. Sulfații sînt prezenți de regulă în a. naturale. Pot avea proveniență anorganică sau organică și acțiune corodantă asupra betoanelor și cimenturilor, datorită formării sulfoaluminatului de calciu, care provoacă umflarea și dizolvarea parțială a cimenturilor. Siliciul se găsește în a. naturale sub formă de silice, acid metasilicic și sărurile sale. Dintre efectele negative se menționează pericolul formării crustelor foarte dure în cazanele de abur. Conținutul în fosfați este relativ scăzut, creșteri accentuate observîndu-se la descompunerea unor compuși organici sau la pătrunderea accidentală a unor îngrășăminte minerale etc.

Ionii metalici: Na^+ și K^+ se găsesc în cantități variabile, iar Ca^{2+} și Mg^{2+} intră în compoziția durității a. Fierul și manganul se găsesc de obicei împreună în apele naturale sub formă de compuși minerali sau complecși organici. În a. subterane, unde concentrația fierului și manganului este maximă, aceștia se găsesc de obicei în formă bivalentă, datorită conținutului scăzut de oxigen. În a. de suprafață, fierul se găsește în special sub formă de complecși organici, solubili și în stare coloidală. În conducte și în zonele de stagnare a a., în prezența fierului și manganului pot avea loc depuneri, datorită acțiunii de acumulare a unor bacterii și alge. În utilizările industriale, a. feruginoase și manganoase pot provoca grave deranjamente prin depunerile de hidroxizi (industria hîrtiei, celulozei, vopsitorii etc.). Plumbul apare rar în a. naturală, adus eventual din a. de mină, a. reziduale cu plumb sau a. trecute prin materiale pe bază de plumb. A. cu CO_2 și O_2 atacă plumbul, dar în condițiile existenței unei d_{tp} de 6—7°, sau a unei concentrații mai mari de sulfați se formează un strat de protecție. Conductele din PVC, stabilizate cu săruri de plumb, pot provoca o creștere accentuată a conținutului acestui metal în a., deoarece practic nu se mai poate forma un strat continuu de protecție. Alte metale grele se pot găsi în a. naturale doar accidental. Mulți compuși care se găsesc doar în urme în a. naturale, ai așa-zișelor „microelemente" stau tot mai mult în atenția cercetătorilor, datorită efectelor, mai mult sau mai puțin cunoscute, asupra funcțiilor vitale.

Radioactivitatea a. este determinată de cauze naturale sau se datorește poluării și este conferită de prezența elementelor U, Th, Ra, K^{40} ș.a. Concentrațiile admisibile se exprimă în microcurie/cm^3 ($\mu Ci/cm^3$). La evaluarea întregului fond natural radioactiv, determinările trebuie efectuate atît asupra a., cît și asupra organismelor acvatice și asupra nămolului, care acumulează în mod obișnuit izotopi radioactivi.

Caracteristici biologice și bacteriologice. A. naturale conțin cantități variabile de micro și macroorganisme vegetale și animale, datorită condițiilor favorabile create de mediul acvatic. Organismele care pot apărea în a. potabilă sînt de tipul: bacterii, ciuperci acvatice, alge albastre, alge verzi, diatomee, protozoare, viermi și antropode microscopice sau abia vizibile cu ochiul liber. A. potabilă nu trebuie să conțină organisme animale, vegetale și particule abiotice (tripton) vizibile cu ochiul liber, iar numărul celor microscopice este strict limitat. Volumul sestonului (organisme + tripton) obținut prin filtrare pe fileu planctonic se admite max. 1 cm^3/m^3. Caracteristicile bacteriologice ale a. se referă la prezența și numărul germenilor, a germenilor coliformi și coliformi fecali. Gradul de impurificare bacteriană a a. este determinat de numărul de germeni care se dezvoltă la 37°C într-un cm^3 de a.

Apa potabilă. Din consumul total de a., a. utilizată de populație, a. potabilă, ocupă o pondere mică, dar de importanță majoră. Livrările și consumul de a. potabilă au crescut odată cu dezvoltarea urbanizării și creșterea nivelului de trai al populației. Multe unități urbane de gospodărie comunală livrează a. potabilă și pentru unități industriale, economico-sociale etc. În funcție de aceste situații nivelul de utilizare a a. potabile variază foarte mult de la țară la țară (3—700dm^3/locuitor. zi). Alimentarea cu a. și canalizarea constituie criterii de bază ale confortului contemporan urban. Sub acest aspect este semnificativ faptul că în țara noastră, față de 101 localități racordate la rețelele de alimentare cu a. în 1 950, numărul acestora a ajuns la 1 400 în 1980, rețeaua de distribuție a a. a sporit de la 3 700 km la 18 000 km, iar cantitatea de a. potabilă distribuită, de la 113 mil. m^3 la 2,4 mild. m^3. A. potabilă trebuie să satisfacă cerințe de calitate superioare privind indicatorii fizico-chimici, biologici și bacteriologici. În marea majoritate a cazurilor, a. naturale trebuie supuse unor procedee de tratare pentru corectarea proprietăților în concordanță cu limitele prevăzute de standarde (în R. S. România—STAS 1 342-77). Tratarea este cu atît mai necesară cu cît se face apel în special la a. de suprafață, din ce în ce mai impurificate. Uzina de tratare a a. cuprinde instalațiile aferente procedeelor de corectare a proprietăților a. naturale. Schema generală a fluxului tehnologic de potabilizare a a. trebuie să fie flexibilă, datorită varietății și variabilității compoziției a. naturale, ea cuprinzînd însă operații de bază generale și specifice, care se pot combina în mod eficient. Astfel pentru eliminarea suspensiilor mari sau plutitoare se practică trecerea peste grătare și site, iar pentru îndepărtarea nisipului sau altor particule grele, de natură minerală, cu granulometrie superioară la 200 μm — deznisiparea. Decantarea reprezintă operațiunea principală pentru eliminarea suspensiilor fie direct, fie după o prealabilă coagulare. Eliminarea suspensiilor fine și coloidale se realizează prin operați-

unea de coagulare, utilizînd reactivi chimici (săruri de aluminiu, de fier, var, adjuvanți etc.). Limpezirea finală se realizează prin filtrare — trecerea a. printr-un material poros (nisip, antracit etc.), dispus în diferite tipuri de filtre. Dezinfecția (sau sterilizarea) urmărește corectarea indicatorilor biologici și bacteriologici ai a., utilizînd în acest scop unul din următoarele tratamente: cu clor sau compuși clorigeni, cu bioxid de clor, cloramine, raze UV, ozon. Acțiunea unora din aceste tratamente nu se limitează doar la efectul sterilizant, ci datorită acțiunii oxidante conduce și la corectarea altor proprietăți ale a. Adsorbția pe cărbune activ urmărește eliminarea micropoluanților și a proprietăților organoleptice necorespunzătoare. Pe lîngă operațiile generale, se utilizează uneori și operații specifice ca: deferizare-demanganizare, tratamente biologice, aerarea, corectarea conținutului de fluor, sulfați, cloruri etc.

Ape uzate. În Legea apelor nr. 8/1974, **a.** uzate (reziduale) sînt definite astfel: „**a.** cărora prin utilizare li s-au modificat calitățile chimice, biologice sau fizice, inclusiv temperatura sau radioactivitatea; **a.** de precipitații sau din alte surse, care, fără a fi făcut obiectul unei folosiri, s-au încărcat cu substanțe străine, provenite de la activități sociale și economice; **a.** de mină și de zăcămînt; orice alte **a.** care au făcut obiectul unei folosiri". Una din problemele cele mai dificile în domeniul gospodăririi **a.** a devenit protecția calității acestora, prevenirea și combaterea poluării lor. În condițiile societății moderne industrializate, în urma utilizării extrem de diversificate a **a.**, aceasta se încarcă în mod inevitabil cu o mare diversitate de substanțe, cu acțiune mai mult sau mai puțin nocivă. Odată cu creșterea cantității de **a.** utilizată în economie a sporit și volumul de **a.** uzate, restituite surselor naturale, provocînd deteriorarea calității acestora și agravarea concomitentă a balanței cantitative. Se consideră că într-o țară industrială, situată în zona temperată, cca 80% din **a.** folosită se reîntoarce, mai mult sau mai puțin impurificată, în circuitul natural sub formă de **a.** uzată. În figura 4

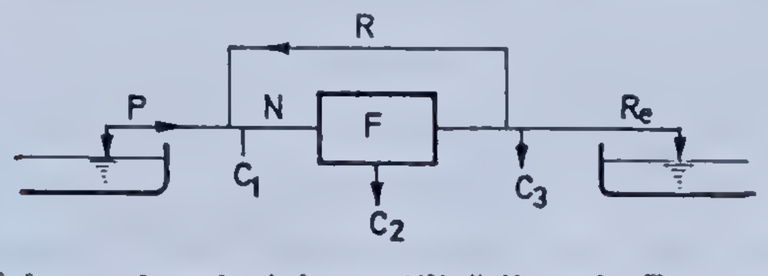


Fig. 4. Schema de principiu a utilizării apei: P — prelevarea apei din sursă; C_1 — pierderi de apă în rețeaua de alimentare; N — necesarul de apă al folosinței; F — folosința de apă (industrie, agricultură, gospodărie comunală); C_2 — consumul de apă al folosinței (inclusiv pierderi în instalații și rețele interne); R — recirculări de apă la folosințe; C_3 — pierderi de apă în rețeaua de canalizare (inclusiv în stații de epurare). Re — cantitatea de apă restituită în emisar.

se prezintă schema de principiu a utilizării **a.** În R. S. România, totalul **a.** uzate evacuate în riuri a ajuns la peste 10 000 km³/an din care cca 5 500 km³ reprezintă **a.** de răcire, poluate termic iar restul, **a.** uzate poluate chimic, mineralier, biologic și bacteriologic, care necesită epurare. Clasificarea **a.** uzate se poate face după diferite criterii: după proveniență, după compoziție, după procedeul preferențial de epurare, dictat de natura fizico-chimică a impurificatorilor, după natura poluanților, după gradul de încărcare, după gradul de agresivitate etc. După proveniență, **a.** uzate se pot clasifica în: **a.** uzate menajere, care reprezintă **a.** care se evacuează după ce au fost utilizate pentru nevoi gospodărești în locuințe și unități de folosință publică (pregătirea alimentelor, spălarea îmbrăcămintii, instalații sanitare etc.); **a.** uzate industriale, evacuate după folosirea **a.** în instalațiile industriale (**a.** de proces, **a.** de răcire, **a.** de spălare), însoțite aproape întotdeauna și de **a.** uzate de la grupurile sanitare, curățirea spațiilor de lucru și a echipamentului în cadrul întreprinderilor și incidental și de **a.** pluviale de pe platforma respectivă; **a.** uzate orășenești, care corespund amestecurilor de **a.** uzate menajere și industriale, cît și a **a.** folosite în scopuri publice (spălatul străzilor ș.a.), colectate într-un sistem comun de canalizare. După compoziție, **a.** uzate impurificate pot fi clasificate în: **a.** uzate impurificate preponderent cu componenți organici fermentabili, putrescibili (**a.** menajere, **a.** din industria alimentară, **a.** din industria pielăriei, din spălătorii ș.a.); **a.** uzate impurificate cu componenți organici toxici (**a.** de la generatoarele de gaze, distilerii de lemn, uzine cocsochimice, industria organică de sinteză ș.a.); **a.** uzate impurificate preponderent cu componenți anorganici (**a.** din industria metalurgică, industria chimică anorganică, industria materialelor de construcții, industria minieră ș.a.); **a.** uzate impurificate mixt, cu componenți organici și anorganici din industria chimică, combinate cu profil mixt, din industria petrochimică, din industria ușoară ș.a.); **a.** uzate radioactive, care apar în urma folosirii **a.** în tehnica nucleară. După procedeul preferențial de epurare, dictat de natura fizico-chimică a impurificatorilor, distingem: **a.** uzate cu componenți insolubili, separabili fizic cu sau fără coagulare; **a.** uzate cu componenți organici separabili prin adsorbție; **a.** uzate cu componenți separabili prin precipitare; **a.** uzate cu componenți separabili prin degazare sau stripare; **a.** uzate cu componenți care necesită o reacție redox; **a.** uzate acide sau bazice; **a.** uzate cu componenți concentrabili prin schimb ionic sau osmoză inversă ș.a. **A.** reziduale orășenești se pretează destul de bine la stabilirea unor cifre medii, privind impurificarea, în funcție de numărul de locuitori. În Europa Occidentală, de exemplu, se consideră că 1 locuitor ar contribui zilnic cu o impurificare de 54 g CBO_5; în S.U.A. această cifră este de 74 g/locuitor. **A.** uzate industriale sînt atît de variate, ca debit și compoziție, încît nu este posibilă stabilirea de valori medii, uneori nici pentru aceeași tehnologie aplicată în diferite unități industriale. La aceasta contribuie: debitul orar minim și maxim, natura materiei prime, tehnologia aplicată, posibilitatea epurării sau recirculării locale, poluarea secundară etc. Caracterizarea **a.** uzate este necesară atît pentru aprecierea gradului de încărcare și a nocivității, cît și pentru stabilirea tehnologiei de epurare. În acest scop se impune determinarea naturii și concentrației impurificatorilor specifici, a impurificării organice globale (CCO, carbon organic total, COT, CBO_5 etc.), a gradului de mineralizare etc. **A.** uzate conțin o serie de componenți care au acțiune mai mult sau mai puțin vătămătoare asupra faunei și florei bazinului receptor, asupra captărilor de **a.** din aval, asupra folosințelor în agricultură, asupra instalațiilor de canalizare, precum și asupra stării igienico-sanitare. În cadrul măsurilor de protejare a mediului înconjurător, protecția calității **a.** naturale se urmărește prin respectarea valorilor limită admisibile pentru indicatorii de calitate ai **a.** și implicit pentru cantitățile de impurificatori admisibile de a fi evacuate în fiecare efluent, conform normelor de gospodărirea **a.** pe bazine hidrografice. Limitele admisibile pentru deversarea **a.** uzate sînt direct condiționate de categoria de calitate a **a.** de suprafață receptoare. Se consideră, conform STAS 4706-66, **a.** de suprafață de categoria I (cele utilizabile pentru alimentarea cu **a.** potabilă și pentru ștranduri organizate); **a.** de categoria a II-a (cele folosite pentru piscicultură și în scopuri urbanistice sau de agrement) și **a.** de categoria a III-a (cele utilizabile pentru sistemele de irigații și pentru unele folosințe industriale). După epuizarea metodelor de gospodărire rațională a **a.** și a unor soluții specifice tehnologiei din care rezultă **a.** uzată, se impune de cele mai multe ori aplicarea unui procedeu adecvat de epurare pentru reducerea sau eliminarea impurificatorilor evacuați cu această **a.** Epurarea **a.** uzate industriale se efectuează în unitatea industrială respectivă fie pînă la realizarea indicatorilor de calitate admisibili la deversarea directă în bazinul natural, fie parțial (preepurare) și deversarea în rețeaua de canalizare, urmînd ca epurarea finală să se realizeze la stația orășenească. Procesele de epurare optimizate din stațiile uzinale urmăresc adesori și recuperarea unor componenți valoroși. În funcție de caracteristicile impurificatorilor din **a.** reziduale, metodele de

Tabelul 7

Exemple de metode de epurare a apelor uzate

Concentrația substanțelor impurificatoare mg/l	Metode de epurare a apelor uzate care conțin substanțe			
	predominant organice, cu temperatura de fierbere, °C			predominant anorganice
	<120	120—250	> 250	
1—500	biologică, chimică,	sorbție	chimică, sorbție	mecanică, chimică, sorbție
500—5 000	chimică (ozonizare, clorurare), sorbție, oxidare în fază lichidă urmată de epurare biologică, incinerare	chimică, sorbție, extracție, oxidare în fază lichidă urmată de epurare biologică, incinerare	sorbție, oxidare în fază lichidă urmată de epurare biologică, incinerare	mecanică, sorbție, evaporare
5 000—30 000	chimică, de extracție, oxidare în fază lichidă urmată de epurare biologică, incinerare			mecanică, evaporare deversare în mare, infiltrare în sol, uscare în pat fluidizat
> 30 000	extracție, oxidare în fază lichidă urmată de diferite metode de epurare avansată, incinerare			” ”

epurare aplicate sînt extrem de variate. Cîteva exemple sînt prezentate în tabelul 7. Uzual se folosește termenul de treaptă mecanică sau primară pentru eliminarea impurificatorilor insolubili prin reținerea pe grătare, site sau decantoare. Epurarea secundară cuprinde metodele biologice de îndepărtare a impurificatorilor organici biodegradabili și se aplică în general după treapta mecanică. Treapta terțiară de epurare cuprinde metodele fizico-chimice (de exemplu : coagulare, sorbție, schimb ionic, extracție, oxidare etc.) și se aplică a. uzate, care nu pot fi epurate satisfăcător prin primele două trepte. Uneori ordinea de aplicare a ultimelor două trepte se poate inversa. Treapta de epurare avansată s-a impus în contextul apariției unor impurificatori din ce în ce mai refractari la metodele clasice de epurare, ca de exemplu, compuși organici toxici sau rezistenți la acțiunea microorganismelor, săruri minerale, combinații care stimulează creșterea excesivă a algelor în rîuri și lacuri etc. Uneori se utilizează incorect termenul de epurare terțiară ca sinonim al termenului de epurare avansată. Spre deosebire de epurarea terțiară (de finisare, adițională), epurarea avansată poate modifica sau înlocui una sau mai multe (eventual toate) faze ale tehnologiei clasice de epurare. V. *epurarea apei*.

Autoepurarea apei este, în general, un ansamblu de procese autonome de natură fizică, chimică și biologică, care redau, unei a. impurificate cu produse minerale și organice, puritatea inițială. Capacitatea unui bazin natural de a. de a primi și autoepura efluenți de a. uzate este funcție de intensitatea de desfășurare a proceselor de mai sus. Dintre procesele fizice (diluare, mărunțirea particulelor, sedimentare etc.), factorul cel mai important este diluarea, care depinde de turbulență, de raportul dintre debitul emisarului (receptorului) și cel al a. uzate. Cele mai importante procese chimice sînt oxidarea directă cu O_2 dizolvat a substanțelor cu caracter reducător (S^{2-}, Fe^{2+} etc.), precum și fermentarea sub acțiunea diferitelor enzime. Rolul cel mai important în autoepurare îl joacă procesele biologice, de descompunere a substanțelor organice sub influența microorganismelor. Dezvoltarea microorganismelor mono- și pluricelulare este funcție de condițiile de mediu (biotop) și crește logaritmic în prezența unor cantități mari de detritus în biotop. Se dezvoltă în aceste condiții organismele saprobe, descompunătoare (bacterii) și corespunzător biocenoza se dezvoltă puternic, iar biotopul sărăcește în substanțe hrănitoare. După atingerea unui maxim, cantitatea de biocenoză scade, microorganismele începînd să se devoreze între ele din lipsă de hrană. Prezența oxigenului are o influență puternică. Cînd cantitatea de oxigen este suficientă, procesele care au loc sînt aerobe (biooxidare) ; în caz contrar, decurg procese de degradare anaerobă (bioreducere). Autoepurarea pozitivă trebuie să se desfășoare aerob. Într-o a. stătătoare sau cu curgere lentă, slab oxigenată, produsele poluante se depun și sînt în general degradate numai parțial de către microorganismele anaerobe (bioreducere) cu formare de : amoniac, hidrogen sulfurat, metan, CO_2, acizi grași. Datorită acestui fapt, degradarea anaerobă reprezintă un proces nociv pentru celelalte organisme din a. Într-un rîu cu curgere rapidă, bine oxigenat, degradarea poluanților este realizată de microorganismele aerobe (biooxidare) cu formare de produși mineralizați : sulfați, nitrați, CO_2. După epuizarea hranei, biocenoza regresează și conținutul în oxigen se reface treptat. Factorii care influențează desfășurarea proceselor biochimice sînt numeroși : temperatura (domeniu optim 35—39°C), *p*H-ul (domeniu optim 6,5—8,5), cantitatea și natura impurificării organice, cantitatea disponibilă de oxigen, conținutul de substanțe toxice etc. După Phelps, Streeter și Stroganov, cantitatea de materie organică descompusă în timpul t (X_t) exprimată în CBO total este proporțională cu cantitatea inițială de materie organică, conform relației :

$$-\frac{d(L_0 - L_t)}{dt} = \frac{dL_t}{dt} = \frac{X_t}{dt} = K_1 L_0 \qquad (1)$$

de unde : $X_t = L_0 \cdot 10^{-k_1 t}$, iar : L_0, L_t — reprezintă conținutul inițial, respectiv la timpul t, de materie organică, exprimată în CBO ; t — timpul în zile ; K_1 — constanta vitezei de dezoxigenare ; $k_1 = 0{,}4344\ K_1$. Pentru desfășurarea normală a proceselor biochimice este necesară prezența unor compuși chimici. Astfel, de exemplu, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+} în cantități mici sînt activatori de enzime, devin însă toxici în cantități mari. Compușii cu azot și fosfor sînt indispensabili, între conținutul în carbon și aceste elemente fiind necesare rapoarte convenabile. Alături de ionii metalelor grele, oxidanții puternici constituie substanțe toxice, care distrug biocenoza. Cantitatea de oxigen din a. este rezultatul a două fenomene : consumul de oxigen datorat activității microorganismelor aerobe (dezoxigenare) și aportul de oxigen prin reaerare (reoxigenare). Dintre factorii care influențează reaerarea, deficitul de oxigen are rol esențial. Deficitul de oxigen variază direct proporțional cu concentrația în materie

organică a biotopului, iar viteza de reacrare este direct proporțională cu deficitul de oxigen, conform relațiilor :

$$\frac{dD_1}{dt} = \frac{dL}{dt}; \quad \frac{dD_2}{dt} = -K_2D$$

unde : dD_1/dt și dD_2/dt reprezintă viteza de dezoxigenare, respectiv reacrare, exprimată ca deficit ; D-deficitul de oxigen față de saturație. Viteza de schimb a deficitului de oxigen este dată de suma algebrică a celor două viteze : viteza de creștere a deficitului de oxigen, proporțională cu viteza de consum a oxigenului și viteza de descreștere a deficitului de oxigen, proporțională cu intensitatea reacerării, conform relației :

$$\frac{dD}{dt} = \frac{dD_1}{dt} + \frac{dD_2}{dt}$$

de unde, ecuația deficitului de oxigen este :

$$Dt = \frac{k_1L_0}{k_2 - k_1}(10^{-k_1t} - 10^{-k_2t}) + D_010^{-k_2t}$$

unde : D_0 și D_t — deficitul de oxigen inițial, respectiv la timpul t ; k_2 este constantă, legată de constanta de viteză a reaerării (K_2) prin relația $k_2 = 0{,}434\ K_2$.
În figura 5 se redă variația în timp a conținutului de oxigen

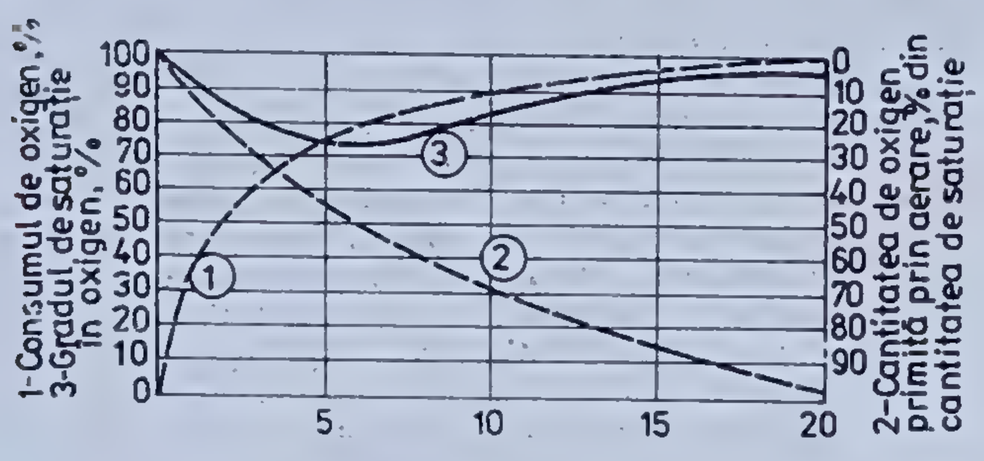


Fig. 5. Variația în timp a conținutului de oxigen într-un emisar impurificat : 1 — consum biochimic de oxigen ; 2 — reacrare ; 3 — rezultanta.

într-un emisar impurificat. Curba 3 este definită de ecuația deficitului de oxigen, ca rezultantă a variațiilor consumului biochimic de oxigen (curba 1) și a reaerării (curba 2). Ecuația deficitului de oxigen servește la stabilirea condițiilor de deversare a **a.** uzate în râuri și canale, pentru dimensionarea stațiilor de epurare etc. Valoarea constantei k_1 este dată de natura substanțelor impurificatoare și de factorii de mediu, fiind cuprinsă între 0,08 și 0,25 zile^{-1}. Constanta vitezei de reacrare k_2 depinde de viteza reducerii încărcării organice, de caracteristicile curgerii **a.**, de activitatea fotosintetică etc., valorile fiind cuprinse de obicei între 0,3 și 3,5 zile^{-1}. Datorită numeroșilor parametri care definesc valorile celor două constante k_1 și k_2, ele se determină în condițiile reale de teren. În condițiile creșterii accentuate a gradului de poluare a **a.** naturale, ca urmare a deversării unor **a.** uzate, insuficient epurate, există pericolul ca oxigenarea naturală să devină insuficientă pentru asigurarea realizării autoepurării.

Bibl.: Mălăcea, I., *Biologia apelor impurificate*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1969 ; Negulescu, M., *Studii de protecția și epurared apelor*, vol. XI, ISCPGA, București, 1968 ; Cosmin, I., Verneseu, M., *Instalații și construcții pentru epurarea apelor industriale uzate*, Ed. Tehnică, București, 1959 ; Marcu, Gh., Brezeanu, M., Bâtcă, A., Bejan, C., Cătuneanu, R., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981 ; Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1972 ; W. G. B., Kraftwerkstechnik, 55, Heft 1, 21, 1975 ; Negulescu, L., Fodor, C., *Tratarea apei și regimul chimic în centrale electrice*, Inst. Politehnic București, 1980 ; Măruță, Al., Chiriac, V., *Probleme actuale ale apei în agricultură și alimentație*, Ed. Ceres, București, 1981 ; ****Water Development and Management, Proceedings of the United Nations Water Conference*, Mar del Plata, Argentina, martie 1977 ; Stumm, W., Morgan, J. J., *Aquatic Chemistry*, Ed. Wiley-Interscience, New York, 1970 ; Kuliskyi, L. K., *Teoreticheskie osnovy i Tekhnologyia konditsionirovanyia vody*, Ed. Naukova Dumka, Kiev, 1980 ; Iliescu, I., *Folosirea rațională și protecția calității apelor în localități industriale, agricultură*, vol. I, Constanța, 1982 ; ****Utilizarea apelor geotermale*, Consiliul popular al județului Timiș, Timișoara, 1982 ; * * * *Livre de l'eau*, Ed. Cebedoc, 1978 ; *Techniques et sciences municipales*, nr. 3, 1980 ; * * * *Memento technique de l'eau*, Degremont, 1978 ; * * * *Water Quality and Treatment*, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1971 ; *Techniques et sciences municipales*, nr. 2, 1978 ; Sierp, F., *Die Gewerblichen und Industrielen Abwässer*, Springer-Verlag, Berlin, 1967 ; Metcalf & Eddy, Inc. *Waste water Engineering: Treatment Disposal Reuse*, Ed. Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1979 ; Yakovlev, S. V., Karelin, Ya. A., Laskov, Yu. M., Voronov, Yu. V., *Ochistka proizvodstvennyh stochnyh vod*, Stroiizdat, Moskva, 1979.

APĂ AMONIACALĂ, subprodus rezultat la prelucrarea gazului de cocserie, degajat în procesul de cocsificare a cărbunilor de pământ încălziți în absența aerului, la temperatura de 1 000—1 100°C. În majoritatea cazurilor, la prelucrarea directă a gazului de cocserie, alături de **a. a.**, mai rezultă gudron de huilă, benzen brut, naftalină, cianuri și combinații cu sulf. Pentru separarea produselor volatile rezultate în procesul de cocsificare, se efectuează următoarele faze principale : răcirea gazului, cu formarea și separarea condensatului din gaz, gudron de huilă și **a. a.** și separarea benzenului (fig. 1). Gudronul și **a. a.** se separă în două straturi :

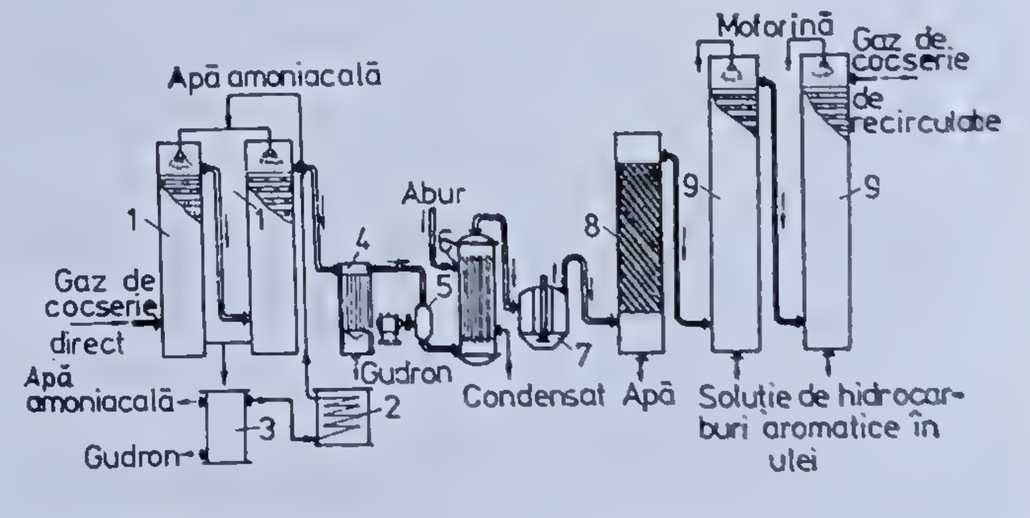


Fig. 1. Schema separării materiilor volatile rezultate la cocsificare : 1 — răcitoare de gaz cu amestecare ; 2 — răcitor pentru apa amoniacală separată ; 3 — decantor ; 4 — filtru electric ; 5 — pompă de gaz ; 6 — preîncălzitor ; 7 — saturator ; 8 — răcitor final ; 9 — coloane pentru absorbția benzenului.

a. a. cu d 1,0 formează stratul superior, iar gudronul cu d 1,15—1,20 pe cel inferior. **A. a.** și gudronul se evacuează din decantoare în colectoare, de unde gudronul intră în rezervor, iar **a. a.**, cu ajutorul unor pompe, este trimisă din nou în colectoarele de gaz, pentru stropirea gazului de cocserie. **A. a.** conține amoniac liber și săruri de amoniu care pot fi împărțite în două grupe : grupa sărurilor de amoniu ale acizilor slabi (NH_4CN, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$), care se descompun la încălzirea soluțiilor apoase, degajînd amoniac, denumit *amoniac volatil*, și grupa sărurilor de amoniu ale acizilor tari (NH_4Cl,

NH_4CNS, $(NH_4)_2SO_4$), care nu se disociază în aceste condiții, amoniacul care intră în compoziția lor fiind denumit amoniac combinat. Conținutul în amoniac al a. a. variază între 5—10 g/l. Totodată, acestea mai conțin 1—2 g/l hidrogen sulfurat, 1—3 g/l dioxid de carbon și 0,45—2,5 g/l fenoli. Din a.a., amoniacul se separă prin antrenarea cu abur la 102—105°C cu ajutorul unei coloane de amoniac, iar benzenul brut, toluenul și xilenii se separă prin dizolvarea selectivă sau prin adsorbție. În acest fel, a. a. servesc la obținerea unor materii prime din diferite sectoare ale industriei chimice.

Bibl.: Volfkovici, S. I., Egorov, A. P., Epștein, D. A., *Tehnologie chimică generală*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1955 (trad. din limba rusă).

APĂ DE CLOR, soluție rezultată prin barbotarea clorului în apă, cînd, pe lîngă procesul de dizolvare fizică, se formează în echilibru un amestec de acid clorhidric și acid hipocloros:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl$$

Soluțiile proaspăt preparate sînt colorate în galben. Prin învechire sau sub acțiunea luminii, mai ales a celei solare, acidul hipocloros din soluție se descompune lent, trecînd în acid clorhidric și degajare de oxigen:

$$2\,HOCl \rightleftharpoons 2\,HCl + O_2$$

Din această cauză, **a. de c.** se conservă la întuneric, în sticle brune. Din punct de vedere chimic, ea are un caracter puternic oxidant, reacționînd cu toate metalele la rece. De asemenea, oxidează sulfiții la sulfați, azotiții la azotați, sărurile de fier (II) la fier (III). Totodată, **a. de c.** este și un agent decolorant remarcabil, fiind folosită în industria hîrtiei etc.

Bibl.: Nenițescu, C. D., *Chimie generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1978.

APĂ DE CONSTITUȚIE, apă care intră în compoziția de bază a unei substanțe, în special sub formă de grupe hidroxilice, iar prin eliminarea ei se produce descompunerea substanței respective. Un bun exemplu îl constituie unii compuși oxigenați cum sînt stanații și antimoniații alcalini: $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ și $LiSbO_3 \cdot 3H_2O$, care în realitate au structuri de tipul $Na_2[Sn(OH)_6]$, respectiv $Li[Sb(OH)_6]$, în care sînt prezenți ioni complecși de tipul $[M(OH)_6]^{n-}$. La fel $Mg(SbO_3)_2 \cdot 12H_2O$ se comportă ca o substanță posedînd ambii ioni complecși de forma: $[Mg(H_2O)_6][Sb(OH)_6]_2$. Toți acești compuși prin eliminarea apei se descompun, dispar ionii complecși și apar indivizi esențial diferiți de cei inițiali. Un alt exemplu interesant îl constituie sărurile bazice, care conțin în structura lor grupe de hidroxil: $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ și $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. De asemenea, un caz interesant este acela al oxihalogenurilor de zirconil $ZrOX_2 \cdot 8H_2O$ și hafnil $HfOX_2 \cdot 8H_2O$ unde X = Cl, Br, care de fapt nu sînt oxosăruri, ci tetrameri ciclici cu aranjament antiprismatic și care pot fi scrise sub forma: $[Zr(OH)_2(H_2O)_4]_4X_8 \cdot 12H_2O$, respectiv $[Hf(OH)_2(H_2O)_4]_4X_8 \cdot 12H_2O$. În cazul acestor compuși, patru antiprisme se leagă prin cîte două muchii opuse, rolul de punți fiind îndeplinit de grupele OH care ocupă vîrfurile comune, lăsînd între ele un gol cubic. La fel, combinația $PtCl_4 \cdot 2H_2O$ trebuie scrisă sub forma: $H_2[PtCl_4(OH)_2]$.

Bibl.: Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, Ed. Tehnică, București, 1972.

APĂ DE COORDINARE, apă fixată în interiorul unei sfere de coordinare a unei substanțe complexe, jucînd rolul de ligand. Compușii de acest gen se numesc *aquacomplecși* și cei mai frecvenți sînt de tipul $[M^{3+}(H_2O)_6]^{3+}$, unde $M^{3+} = Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+} \ldots$, $[M^{2+}(H_2O)_6]^{2+}$, unde $M^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} \ldots$; $[M^{2+}(H_2O)_4]^{2+}$, unde $M^{2+} = Cu^{2+}$. În afară de combinațiile complexe în care toate punctele coordinative sînt ocupate de molecule de apă, un mare număr de clase de compuși complecși coordinează numai parțial apa. Astfel în cazul cobaltului (III) se cunosc o serie de clase de complecși micști cu ammine sau liganzi anionici: $[Co(NH_3)_5(H_2O)]X_3$ *aquapentammine*; $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]X_3$ *diaquatetrammine*; $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]X_3$ *triaquatriammine*; $[Co(NH_3)_2(H_2O)_4]X_3$ *tetraaquadiammine*; sau $[Co(H_2O)_5Y]X_2$, $[Co(H_2O)_4Y_2]X$. În unele cazuri, una și aceeași combinație complexă poate conține concomitent atît apă de cristalizare cît și **a. de c.** De exemplu: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ și $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$.

Bibl.: Brezeanu, M., Spacu, P., *Chimia combinațiilor complexe*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.

APĂ DE CRISTALIZARE, apă pe care unele substanțe anhidre pot să o fixeze prin procese de hidratare, intrînd în compoziția cristalelor substanței dizolvate ca molecule întregi, rezultînd *hidrați* (v. *Cristalohidrați*) cu o compoziție chimică definită. De exemplu: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ etc. Aceștia au proprietăți fizice diferite de ale apei și de ale substanței anhidre de la care pornim, însă prin eliminarea **a. de c.** trec în substanța inițială fără descompunerea acesteia, distrugîndu-se numai rețeaua cristalină a cristalohidratului. De exemplu, dacă se lasă $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ cristale monoclinice la temperatura camerei, acesta pierde **a. de c.** trecînd într-o pulbere albă higroscopică. La fel $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ cristale monoclinice albastre devine verde-deschis rombic, iar $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ cristale triclinice albastre se transformă într-o substanță albă aciculară. Unele substanțe cristalizează cu un număr variabil de molecule de apă, hidratul cu mai multe molecule de apă fiind stabil la temperatura mai joasă. Prin încălzire, el pierde succesiv **a. de c.** pînă rămîne anhidru.

Bibl.: Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, Ed. Tehnică, București, 1972.

APĂ GREA, D_2O, este compusul chimic rezultat din reacția de oxidare a deuteriului (izotopul de masă 2 al hidrogenului), astfel denumită și oxid de deuteriu. Amestecul natural de izotopi ai hidrogenului conține aproximativ 0,016% deuteriu, adică cîte un atom de deuteriu la 5 500 atomi de hidrogen sau, în natură, o parte **a. g.** la 6 900 părți apă obișnuită.

A. g. există în cel puțin trei compoziții diferite: D_2O, HDO și DTO, iar dacă se ține seama că și oxigenul în natură se găsește în formă de amestec de izotopi ^{16}O, ^{17}O și ^{18}O, atunci **a. g.** poate exista în 9 compoziții moleculare.

Izotopul greu al hidrogenului, deuteriul, se notează cu simbolul ^2H sau D, iar izotopul supergreu al hidrogenului, tritiul, cu ^3H sau T. Deuteriul a fost descoperit de H. Urey, în 1932, prin intermediul analizei spectrale a hidrogenului.

Datorită diferenței mari de masă dintre H și D, deuteriul manifestă proprietăți fizice și chimice diferite, din multe puncte de vedere, față de cele ale hidrogenului. Proprietățile fizico-chimice ale **a. g.**, în comparație cu cele ale apei obișnuite, sînt arătate în tabelul 1.

Din punct de vedere chimic, deuteriul din **a. g.** sau în stare gazoasă poate intra într-o serie de reacții chimice formînd combinații chimice atît anorganice cît mai ales organice. În prezent se cunosc mii de combinații chimice, care sînt potențial apte să fie marcate cu deuteriu, folosind **a. g.**, D_2O sau HDO, ca agent de schimb izotopic. În general, substanțele care conțin atomi H, legați de atomii de Cl, F, I, Br, O, S și N din acestea, schimbă atomii de H cu D.

Tabelul 1

Parametri şi caracteristici comparative ale D_2O faţă de H_2O

Parametrul sau caracteristica	Starea	$D_2^{16}O$	$H_2^{16}O$	T°C	Obs.
Greutatea moleculară	—	20,0294	18,0162	—	
Densitatea, g/cm³	L	1,1042	0,9967	25	
Temperatura, °C,					
de topire a gheţii	S	3,813	0,000	—	la $P = 1$ bar
de fierbere	L	101,43	100,00	—	$P = 1$ bar
critică	L	371,5	374,2	—	$P = 1$ bar
la care densitatea e maximă	L	11,23	4,0	—	$P = 1$ bar
Produs ionic	L	$0,16 \cdot 10^{-14}$	$1,01 \cdot 10^{-14}$	25	
Viscozitate relativă	L	1,232	1,000	25	
Tensiune superficială relativă	L	0,9995	1,0000	25	
Capacitate calorică, cal/mol	°C	20,25	18,17	25	
	L				
	S	10,79	9,19	25	
Căldură, kcal/mol,					
de formare		70,414	68,317	25	$P = 1$ bar
de vaporizare		10,850	10,519	25	$P = 1$ bar
Permeabilitate magnetică	L	$12,95 \cdot 10^{6}$	$12,97 \cdot 10^{6}$	20	
Constantă dielectrică	L	78,54	78,25	25	
Moment de dipol		$1,87 \cdot 10^{18}$	$1,86 \cdot 10^{18}$	25	
Presiune					
de vapori, torr	L	721,2	760,0	100	
critică, bar	—	218,6	218,5	—	
Mobilitate ionică					
OD^-		119,0	—	25	
OH^-		—	197,6	25	
D_3O^+		250,1	—	25	
H_3O^+		—	349,8	25	

A. g. în amestec cu apa obişnuită formează HDO datorită instalării unui echilibru rapid între moleculele respective, conform ecuaţiei chimice:

$$H_2O + D_2O \rightarrow 2HDO \qquad (1)$$

având constanta de echilibru K (25°C) = 3,26.
Cunoscînd conţinutul global de deuteriu în amestec şi cel al izotopilor oxigenului în apă ($^{16}O : {}^{17}O : {}^{18}O = 0,99759 : 0,000374 : 0,002039$), se poate calcula cantitatea (în greutate) a fiecărei specii a apei grele din amestec. De exemplu, conform ecuaţiei (1), concentraţia HDO se determină prin calcul, folosind relaţiile:

$$K = \frac{[HDO]^2}{[H_2O]\,[D_2O]} \qquad (2)$$

Suma concentraţiilor

$$[H_2O] + [HDO] + [D_2O] = 1 \qquad (3)$$

$$\frac{1}{2}[HDO] + [D_2O] = x; \quad [H_2O] = 1 - x - \frac{1}{2}[HDO]; \qquad (4)$$

$$[D_2O] = x - \frac{1}{2}[HDO]$$

$$[HDO] = \frac{\sqrt{1 + 4Bx(1-x)} - 1}{B}$$

de unde găsim $B = \dfrac{4 - K}{K} = 0,227$

În baza acestor calcule, s-a întocmit graficul din fig. 1, privind curbele de echilibru ale speciilor H_2O, HDO, D_2O în amestec izotopic.

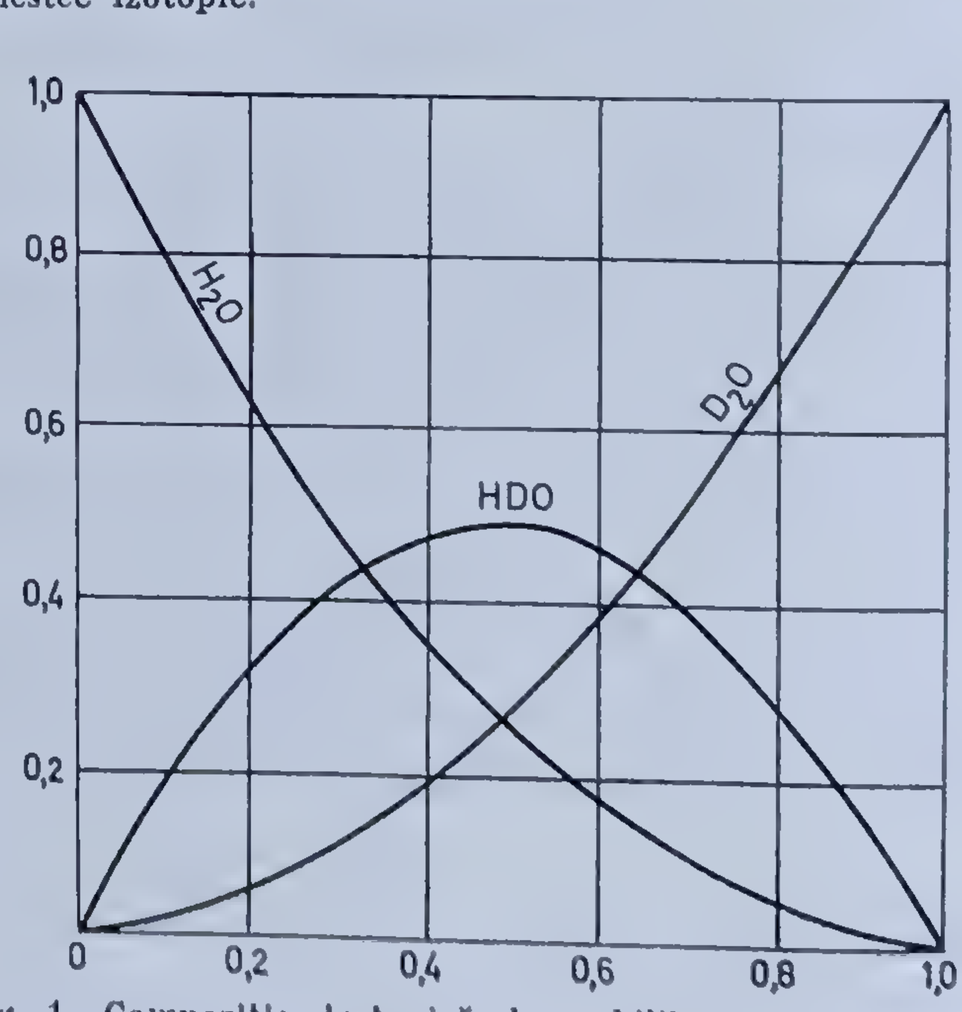


Fig. 1. Compoziţia izotopică la echilibru a sistemului H_2O—HDO—D_2O pentru valori diferite ale lui x.

Plecînd de la considerentul că la moleculele izotopice, avînd învelişuri electronice identice, în stare nedeformată, atît în reţea cristalină cît şi în soluţie, volumele lor moleculare ar

trebui să fie egale, adică raporturile densităților și a greutăților moleculare :

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{M_1}{M_2}.$$

să fie în deplin acord. Abaterea de la această egalitate poate să fie provocată de o deformație a moleculei D_2O sau/și de un grad diferit de interacțiune a moleculelor în soluție sau în cristale, manifestat de un grad mai mare de asociere. Din valoarea raportului $D_2O/H_2O = 1{,}1118$ la $t° = 25°C$ s-a dedus că volumul molecular al D_2O este cu 0,1% mai mare decît cel al H_2O și că această diferență crește odată cu creșterea temperaturii, ajungînd la 11%, cînd temperatura este foarte apropiată de cea critică (371°C), deși densitățile D_2O și H_2O au, practic, valori egale. Toate aceste deosebiri sînt în strînsă legătură cu diferențele de valori ale energiilor de legătură O—H și O—D, precum și cu cele ale parametrilor de rețea cristalină a gheților de H_2O și D_2O. Gheața de D_2O are volumul mai mare cu 0,13% și muchiile mai mari cu 0,003 Å.

Proprietățile termodinamice ale **a. gr.**, în raport cu cele ale apei obișnuite, prezintă unele abateri de la regula generală, în sensul că presiunea parțială (P) a vaporilor D_2O lichidă crește, funcție de temperatură, mai rapid decît cea a vaporilor H_2O.

S-a determinat experimental că P_{H_2O} pînă la temperatura de 225°C are valori mai mari decît P_{D_2O}. Peste 225°C, raportul P_{H_2O}/P_{D_2O} devine subunitar, ceea ce înseamnă că D_2O este mai volatilă, în aceste condiții, decît H_2O. Acest fapt se confirmă și în cazul compușilor deuterați la care s-a observat că raportul :

$$f\left(\frac{1}{t}\right) \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{D_2O}} = -f(P)$$

la temperatura peste 225°C are valori negative.

Volatilitatea mai mare a D_2O peste o anumită temperatură arată că starea de asociere a moleculelor de D_2O este, în aceste condiții, mai mică decît a H_2O și că energia de legătură D—O este mai mare decît H—O.

Prima metodă folosită de Urey (1932) pentru obținerea **a. gr.** în stare concentrată a fost electroliza. G. W. Lewis și R. T. Macdonald, în 1933, au separat 0,1 g D_2O pură prin electroliza unei soluții alcaline apoase. Ulterior, metoda electrolitică de obținere a **a. gr.** a fost dezvoltată, construindu-se instalații de electroliză în cascadă și recircularea fracției îmbogățite în D_2O. Datorită randamentului scăzut de separare și consumului mare de energie electrică, metoda electrolitică nu a primit o dezvoltare industrială. Amintim că pentru descompunerea electrolitică a unei tone de apă obișnuită în instalații industriale este necesar un consum de energie de 5 000—6 000 kWh.

În prezent, datorită utilizării **a. gr.** în mari cantități, ca moderator în reactorii nucleari, al centralelor nucleare pentru producerea de energie electrică, există procedee industriale prin care **a. gr.** se obține în cantități de ordinul miilor de tone. Dintre procedeele industrializate sau în curs de industrializare, menționăm următoarele : a) schimbul izotopic apă—hidrogen sulfurat ; b) schimbul izotopic amoniac—hidrogen ; c) schimbul izotopic amine—hidrogen ; d) distilarea apei în vid ; e) distilarea hidrogenului lichid etc. Dintre acestea, metoda schimbului izotopic apă—hidrogen sulfurat este, din punct de vedere economic, cea mai avantajoasă. Anual, prin acest procedeu se produc în lume aproximativ 2 400 tone **a. gr.** și se află în construcție instalații ce dublează capacitatea celor existente. Aportul celorlalte metode este mult mai mic, nedepășind 200 tone/an.

În România, există o instalație pilot, Uzina „G", de producere a **a. gr.** prin metoda schimbului izotopic apă—hidrogen sulfurat.

APĂ OXIGENATĂ, H_2O_2, masa mol. 34,02, lichid incolor, slab albăstrui în strat gros, cu viscozitate mai mare decît a apei, miscibilă în orice proporție cu apa, d 1,448, p.f. 152,1°C, p.t. —0,89°C. Are constanta dielectrică mare (ε 73,2 la 20°C), apropiată de a apei, cu care se aseamănă în multe privințe, fiind un bun dizolvant ionizabil față de săruri, în cazurile în care nu se manifestă ca oxidant. Fiind instabilă, se descompune spontan în apă și oxigen, viteza fiind influențată de o serie de factori, ca : lumina, căldura, catalizatori etc. :

$$H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + 1/2O_2 \; ; \; \Delta H = 21{,}17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Conservarea ei se face în vase de aluminiu, tantal, sticle de borosilicat, teflon, polietilenă și altele. Prin concentrare explodează. Are structură nepolară, în care cele două grupe OH se leagă între ele printr-o legătură covalentă O—O nepolară, grupele OH fiind dispuse în două planuri aproape perpendiculare (93,51°) (fig. 1). Dacă în stare de vapori moleculele

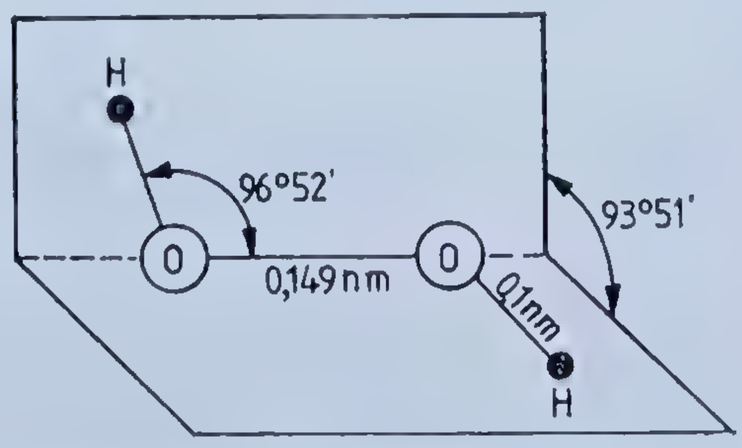


Fig. 1. Structura moleculei de apă oxigenată

de H_2O_2 sînt neasociate, în stare lichidă și solidă sînt puternic asociate prin legături de hidrogen. La —1,7°C, cristalizează în sistemul pătratic. În soluții apoase, se disociază avînd caracter slab acid mai pronunțat decît al apei :

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^- \; ; \; K = 1{,}5 \cdot 10^{-12}$$

Caracterul chimic este puternic oxidant sau slab reducător, atît în mediu acid cît și bazic. Astfel, oxidează iodul la acid iodic, acizii halogenați la halogenul corespunzător, selenul la dioxid de selen, reniul la Re_2O_7, amoniacul la acid azotic, hidrogenul sulfurat la sulf, sulfura de plumb la sulfat de plumb și altele. Dintre reacțiile de reducere se amintesc reducerea Ag_2O sau AgCl la argint metalic în mediu de hidroxid de potasiu, Au_2O_3 la aur metalic, permanganatul de potasiu la sulfat de mangan în mediu acid și altele. Fiind acid bibazic foarte slab, formează săruri numite *peroxizi* (v. *Peroxizi*). Unele săruri ale metalelor cristalizează cu molecule de apă oxigenată, formînd *peroxohidrați*, ca de exemplu : $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$, $Na_4P_2O_7 \cdot nH_2O_2$.

Metode de obținere. Se sintetizează pe mai multe căi :

— tratarea peroxizilor metalici cu acizi minerali :

$$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4$$

— electroliza soluțiilor de acid sulfuric cu electrozi de platină la o densitate mare de curent. Prin oxidare anodică se formează $H_2S_2O_8$, iar la catod se degajă hidrogen ; ulterior prin hidroliză se obține apa oxigenată :

$$2\,H_2SO_4 \longrightarrow H_2S_2O_8 + H_2$$

$$H_2S_2O_8 + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + 2\,H_2SO_4$$

Metoda se aplică la scară industrială.

— tot industrial, se obține prin oxidarea unor substanțe organice, de exemplu a 2-etil-9,10-dihidroxiantracenului la 2-etil-antrachinonă, cu oxigen molecular, care ulterior

se regenerează prin tratare cu hidrogen molecular în prezență de catalizatori (fig. 2). Se lucrează în soluții cu concentrații de 80—90%; soluția comercială cu 30%

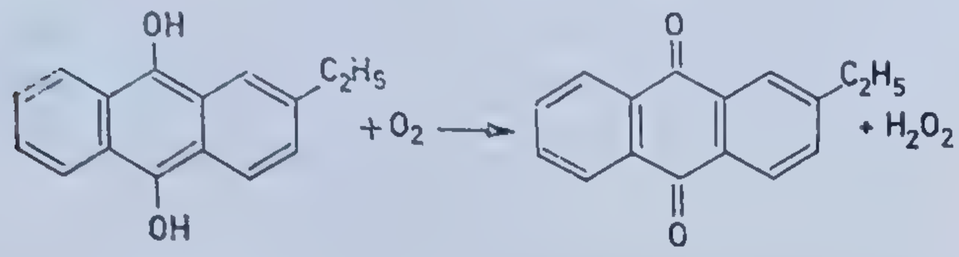


Fig. 2. Oxidarea 2-etil-9,10-dihidroxiantracenului cu formare de apă oxigenată.

H_2O_2 în volume poartă denumirea de *perhidrol*. H_2O_2 se utilizează ca oxidant și decolorant al grăsimilor, uleiurilor, substanțelor textile, picturilor etc. Are aplicații ca antiseptic și dezinfectant în medicină, la sinteza unor substanțe anorganice și organice, cum sînt coloranții, carburant în rachetele cosmice etc. Sin. *peroxid de hidrogen*.

Bibl.: Marcu, Gh., Brezeanu, M., Bâtcă, A., Bejan, C., Cătuneanu, R., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981; Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1972.

APĂ REGALĂ, amestec format din trei părți acid clorhidric (*d* 1,19) și o parte acid azotic (*d* 1,40). Ea se prepară înainte de întrebuințare și are un caracter oxidant, datorită formării clorului în stare născîndă și a clorurii de nitrozil, agent puternic clorurant:

$$3\,HCl + HNO_3 = NOCl + Cl_2 + 2\,H_2O$$

Deoarece amestecul de acizi reacționează violent cu substanțele, acesta se efectuează în capsule de porțelan acoperite și încălzite pînă la dezvoltarea completă a gazelor rezultate din reacție. De obicei se adaugă acid clorhidric în exces față de raportul 1:3. **A. r.** este un bun dizolvant al metalelor nobile (Au, Ir, Pd, Pt) cu tensiuni de ionizare foarte atenuate, pe care le transformă în acizi clorocomplecși. De exemplu:

$$Au + HNO_3 + 4\,HCl = H[AuCl_4] + NO + 2\,H_2O$$

$$3\,Pt + 4\,HNO_3 + 12\,HCl = 3\,PtCl_4 + 4\,NO + 8\,H_2O$$

$$PtCl_4 + 2\,HCl = H_2[PtCl_6]$$

Bibl.: Macarovici, C. Gh., *Analiza chimică cantitativă anorganică*, Ed. Academiei R.S. România, București, 1979.

APĂ TARE v. ACID AZOTIC.

APĂ TRITIATĂ, ^3HOH, compus chimic format prin oxidarea izotopului supergreu al hidrogenului — tritiul (^3H sau T). Unii autori folosesc pentru **a. t.** formula HTO. Datorită autoradiolizei extrem de puternice a **a. t.**, oxidul de tritiu pur ^3H_2O sau T_2O nu se produce deoarece nu se poate păstra. **A. t.** pură, sub forma T_2O 100%, ar avea o activitate specifică de 2040 Ci/g, ceea ce ar produce o doză de iradiere de 10 Mrad/zi, provocînd autoradioliza avansată a moleculelor de T_2O și o radioliză rapidă a oricărui substrat dizolvat. Din acest motiv, apa tritiată se produce cu purtător izotopic avînd formula ^3HOH sau HTO.

A. t. de activitate specifică ridicată se obține prin oxidarea tritiului gazos folosind catalizator de paladiu sau oxid de cupru. **A. t.** diluată, cu o abundență izotopică de circa 1%, se obține prin schimb izotopic între $^3H_2$ și H_2O în prezență de catalizator de platină, în soluții slab acide, unde se atinge un echilibru în timp foarte scurt dintre tritiul gazos și apă. Folosind raportul 1 mol de ^3H la 100 moli H_2O, randamentul de schimb pentru formarea **a. t.** ^3HOH este de peste 99%.

Tritiul este un radionuclid beta-activ, avînd o radiație β^- moale cu energia de 0,0186 MeV și $T_{1/2}$ de 12,26 ani. În natură, tritiul se găsește în concentrație extrem de mică, deoarece se produce în straturile superioare ale atmosferei, pe cale naturală prin interacțiunea particulelor elementare ale radiației cosmice cu atomii de azot, conform reacției: $^{14}N\,(n,\,^{12}C)^3H$. Cantități apreciabile de tritiu se obțin pe cale artificială, în reactorii nucleari, prin bombardarea țintelor de litiu cu neutroni: $^6Li(n,\,\alpha)^3H$. O parte din atomii de tritiu, obținuți prin această reacție, ies din ținta iradiată sub formă de atomi de recul în stare de gaz, iar marea lor parte rămîn în matricea respectivă (solid), de unde sînt eliberați prin reacții chimice de prelucrare a țintei.

De asemenea, cantități și mai mari de tritiu se obțin în reactorii nucleari ai centralelor nucleare, moderați cu apă grea, unde datorită reacției de captură neutronică a deuteriului (^2H) are loc formarea de tritiu conform reacției nucleare $^2H(n,\,\gamma)^3H$. În acest caz, datorită mediului în care s-a format (apa grea), tritiul se află sub formă de apa tritiată de compoziție DTO. O parte din tritiul gazos se acumulează în incinta (cupola) reactorului nuclear.

Exploziile termonucleare produc cantități extrem de mari de tritiu, necontrolabile, ceea ce înseamnă un mare pericol de contaminare a biosferei cu acest radionuclid. Datorită proprietăților lui de schimb izotopic cu hidrogenul din apa țesutului biologic, tritiul poate produce contaminări interne foarte intense în organismul uman. De aceea în lucrul cu acest radionuclid trebuie luate măsuri foarte severe de radioprotecție.

A. t. ^3HOH se folosește ca sursă de tritiu pentru studii și cercetări în procesul de marcare radioactivă cu tritiu a substanțelor chimice.

Tritiul din compusul DTO se recuperează prin diferite procedee, dintre care distilarea (fracționarea) în vid, în coloane etajate, este frecvent utilizată.

APRINDERE, moment de început al unei reacții de ardere. **A.** poate să nu fie suficientă pentru desfășurarea reacției de ardere la parametrii impuși, datorită instabilității flăcării (v. *flacără*). Este motivul pentru care marea majoritate a instalațiilor ce implică arderi sînt prevăzute cu aprinzătoare și cu arzătoare de veghe și pilot. Aprinzătoarele, mobile sau fixe, trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

1) stabilitatea flăcării proprii (pentru aprinzătoarele neelectrice) sau a flăcării arzătorului principal la 30% din sarcină pentru arzătoarele electrice);

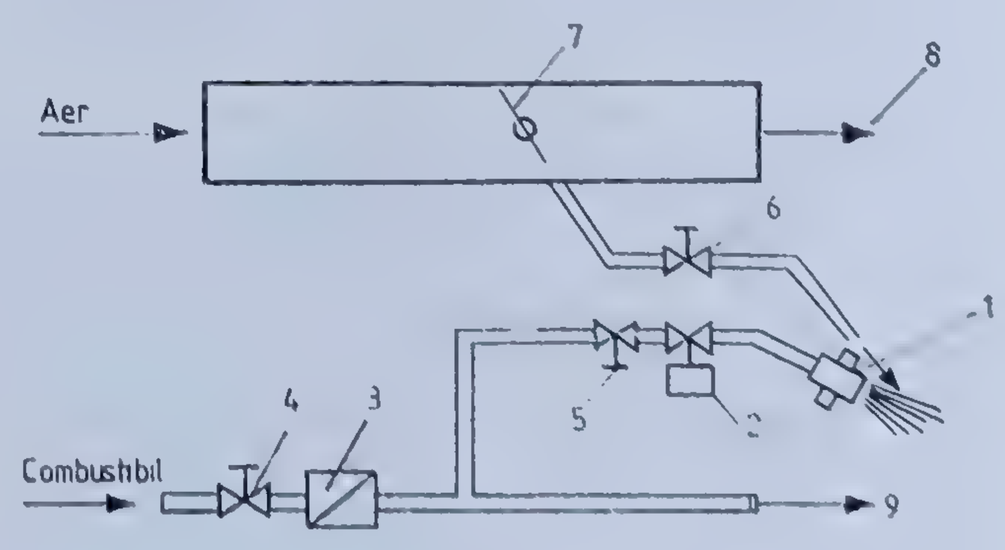
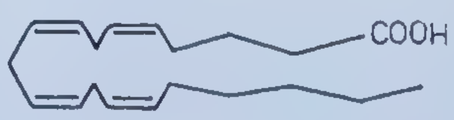


Fig. 1. Schema unui aprinzător API.—ICPET—25: 1 — aprinzător lichid electric; 2 — ventil electromagnetic; 3 — filtru; 4 — robinet izolare; 5 — robinet ajustare combustibil; 6 — robinet ajustare aer; 7 — clapetă; 8 — conducta de aer spre arzătorul principal; 9 — conducta de combustibil spre arzătorul principal.

2) dimensiunile și poziția spațială a aprinzătorului să permită a. sigură și rapidă a arzătorului principal. Aprinzătoarele neelectrice folosesc, de regulă, combustibili gazoși și se aprind, la rîndul lor, electric sau neelectric. Aprinzătoarele electrice trebuie să asigure, printr-un transformator adecvat, o tensiune de 5 000 V curent continuu pentru a. combustibililor gazoși și 10 000 V pentru combustibili lichizi. Arzătoarele de veghe sînt dispozitive instalate în vecinătatea imediată a arzătoarelor principale, servind atît la pornire cît și la declanșările nominale ale arzătorului. Ele funcționează continuu, de obicei cu combustibili gazoși. Termenul de arzător pilot se referă la un arzător de putere comparabilă cu cea a arzătorului principal, avînd o flacără de mare stabilitate care contribuie la stabilizarea flăcării arzătorului principal.

Bibl.: Lemneanu, N., Cristea, E. și Jianu, C., *Instalații de ardere cu combustibili lichizi*, Ed. Tehnică, București, 1982.

ARACHIDONIC, ACID ~ (acid 5Z,8Z,11Z,14Z-eicosatetraenoic), $C_{20}H_{32}O_2$



masa mol. 304,46, descoperit în 1909 de Hartley ca gliceridă sau fosfogliceridă în lipidele din ficat și denumit arachidonic de Lewkowitsch. **A. a.** este un acid extrem de slab și relativ instabil. Formează săruri caracteristice cu metalele alcaline și alcalino-pămîntoase. Sarea de litiu este solubilă într-un amestec de acetonă 95% — apă 5%, ceea ce permite separarea acestui acid de acizii oleic, linoleic și de acizii saturați. Sarea de plumb este solubilă în eter și alcool. Hidrogenarea parțială a **a. a.** duce la un amestec de acizi 8,14- și 5,14-eicosadienoici, iar hidrogenarea totală duce la acid arachidic. Prin oxidarea cu soluție de permanganat de potasiu în mediu alcalin, la rece, se formează acidul octahidroxiarachidic, solubil în apă. Adiția de brom duce la octabromoderivatul respectiv, care precipită din soluție eterică. Pe această reacție se bazează unul din procedeele de separare și purificare ale acidului arachidonic. Prin tratare cu alcalii în soluție de glicerol sau etilenglicol la cald se produce o migrare a dublelor legături, formîndu-se o structură tetraenică conjugată care prezintă benzi caracteristice de absorbție în ultraviolet. Pe această reacție se bazează procedeul de dozare spectrofotometrică a **a. a.** după izomerizare în mediu bazic.
Esterul metilic al **a.a.** manifestă o stabilitate mult mai marcată și, în majoritatea cazurilor, acidul este manipulat sub formă de ester. Arachidonatul de metil este un lichid cu p.t. −78°C, p.f. 160 −165°C/1 torr, n_D^{25} 1,4825, d_4^{20} 0,9082. Sursa de **a. a.** sînt fosfatidele din glandele suprarenale de bou, în care conținutul de acid arachidonic ajunge la 20—25%. Izolarea acidului se face sub formă de ester metilic prin diverse procedee printre care: (*i*) bromurarea amestecului de esteri ai acizilor grași și separarea octobromoderivatului insolubil în eter; debromurarea se face cu pulbere de zinc în metanol la fierbere, iar arachidonatul de metil se distilă la vid; (*ii*) soluția de esteri în acetonă se răcește la −25°C; în soluție rămîne cca 60—70% ester metilic al **a.a.** care se izolează în stare pură prin distilare fracționată; (*iii*) metoda cromatografică pe alumină, silice sau cărbune activ.

A.a. face parte din acizii esențiali, constituind împreună cu acidul linolic și linolenic așa-numita vitamină F. **A.a.** joacă un rol esențial în organism, fiind principalul precursor al prostaglandinelor și al leukotrienelor, așa cum au demonstrat S. Bergstrom, B. I. Samuelsson și J. R. Vane, laureații premiului Nobel pentru medicină pe 1982. **A.a.** se găsește sub formă esterificată ca un component al membranei celulare. El este eliberat din membrană prin acțiunea fosfolipazei A_2 și rapid metabolizat prin două mecanisme enzimatice: ciclooxigenază și lipooxigenază, care conduc ulterior la obținerea de prostaglandine sau la acidul 12-hidroperoxiarachidonic (HPETE) din care prin eliminarea unei molecule de apă se formează leukotriena sau produsul său de degradare, acidul 12-hidroxiarachidonic (HETE). Inhibiția biosintezei prostaglandinelor (metabolismul acidului arachidonic) este unul din mecanismele de acțiune ale substanțelor antiinflamatoare nesteroidice de tipul acidului acetilsalicilic sau a indometacinului. Produșii formați prin metabolizarea **a.a.** fac parte din categoria substanțelor autacoide și joacă un rol deosebit în fiziologia sistemului cardiovascular, a rinichilor, a sistemului nervos central și vegetativ, a sistemului endocrin, a mușchilor netezi (bronșici, traheali, gastrointestinali și uterini). De asemenea, prostaglandinele joacă un rol important în patologia proceselor inflamatoare și antigenice.

ARC ELECTRIC. canal electroconductor situat într-un mediu de obicei gazos. Constă din zonă catodică și zonă anodică, iar conductanța să se datorează ionizării gazului, întreținută termic. Are multiple destinații: iluminare, sudură, generare de căldură pentru topire, sinteză chimică. Deși există diferențe nesemnificative între spoturile luminoase catodic și anodic, în arcul de mare intensitate, rolurile lor sînt diferite. Electronii emiși de catod transportă majoritatea curentului și sînt atrași de anod. Electronii emiși de catod ar avea la bază emisie termoionică, emisie de cîmp intens sau/și alte procese, nu pe deplin elucidate. Coloana arcului reprezintă și o sursă de mari cantități de căldură, disipînd uneori puteri de milioane de wați/cm³ (fig. 1); temperatura

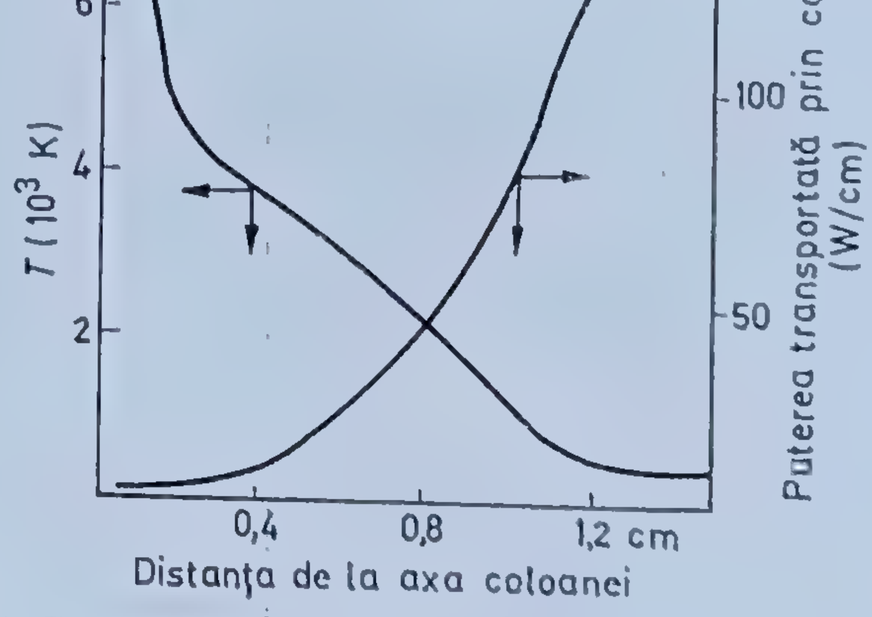


Fig. 1. Distribuția termică și pierderea convectivă într-un arc vertical de grafit de 10 A.

coloanei poate atinge mii de grade Kelvin, cauzînd disociere moleculară, excitații atomice și deci reacții chimice. Caracteristicile statice ale arcului (curba tensiune-curent) depind de domeniul de curent, lungimea arcului, natura electrozilor, compoziția și densitatea gazului din mediul ambiant; astfel, pentru curenți de ordinul zecilor de A, curba tensiune-curent scade, pe cînd în domeniul sutelor sau miilor de A tensiunea tinde să devină independentă de intensitate sau chiar să înregistreze o ușoară creștere. La modificarea curentului, se constată o histereză în caracteristica tensiune-curent, dependentă de viteza de schimbare a curentului și de natura și condițiile arcului. Arcul de curent alternativ are o caracteristică simetrică față de axele de coordonate (fig. 2). În

Tabelul 1

Clasificarea proceselor de ardere

Categoria de procese			Efectul urmărit					
			Produşi de reacţie	Energie termică	Lumină (radiaţie electro-magnetică)	Energie electrică	Energia mecanică a gazelor de ardere	Distrugerea substanţelor supuse arderii
Procese chimice	Arderea combustibililor (combustie)	solizi		×	×		×	
		lichizi		×	×		×	
		gazoşi		×	×		×	
	Arderea substanţelor reziduale, toxice, nocive, a deşeurilor	cu recuperarea căldurii		×				×
		fără recuperarea căldurii						×
	Tehnologii chimice	Reacţii gaz-solid	×					
		Reacţii gaz-lichid	×					
		Reacţii gaz-gaz	×					
		Reacţii solid-solid	×					
	Pile de combustie					×		
Procese biochimice	Procese ce fac posibilă şi însoţesc viaţa furnizînd energia şi substanţele necesare ei		×	×				
	Procese de interes industrial		×	×				
Procese nucleare	Fisiune	controlată		×				
		necontrolată	×	×	×			
	Fuziune	controlată		×				
		necontrolată	×	×	×			
Procese fizice	Efect Joule			×				
	procese în gaze ionizate					×	×	
	procese ce însoţesc curgerea							
	luminiscenţă					×		
	Transformări bruşte ale stărilor metastabile							

hidrogen caracteristica tensiune-curent aminteşte pe cea din curent continuu, la presiunea atmosferică (V scade cu I), dar tinde să se stabilizeze la presiuni mari (V independent de I, peste 600 A). Proprietăţile dinamice ale circuitelor cu arc electric se tratează matematic pe baza asimilării coloanei

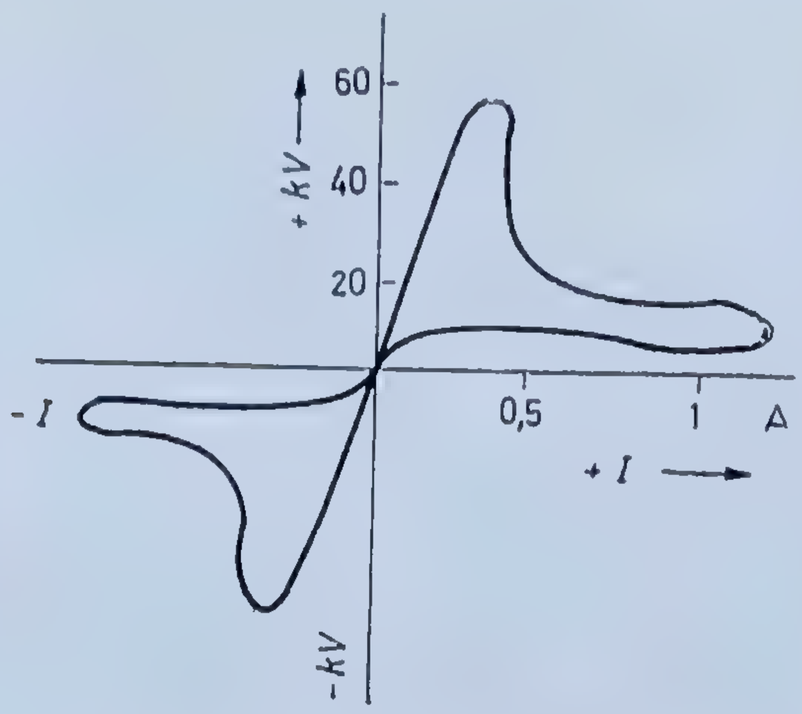


Fig. 2. Voltamograma unui arc electric în aer, la tensiune alternativă de 40 kV şi 60 Hz.

de arc cu un conductor ale cărui proprietăţi depind de conţinutul de căldură Q:

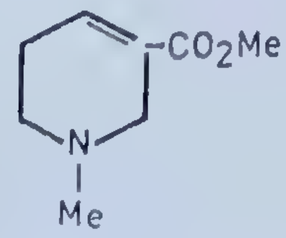
$$R^{-1} = F(Q) = F[f(W) - N)\mathrm{d}t] \text{ Mho}$$

unde R este rezistenţa coloanei, W— puterea electrică furnizată (watt), N — viteza de pierdere a energiei (watt) şi t — timpul în secunde. Relaţiile particulare ce se stabilesc pentru diverse cazuri depind de forma funcţiilor $F(Q)$ şi N. Din cauza complicaţiilor generate de mecanismul de emisie electronică, asociate cu densităţile de curent diferite, material catodic variabil şi temperatură, comportamentul suprafeţei arcului este mai puţin cunoscut decît al coloanei de arc. De aceea, exprimarea matematică a proprietăţilor electrice ale arcurilor scurte este mai incertă decît a arcurilor lungi. (V. *Electrocracare*; *Descărcări în gaze*).

Bibl.: Bădărău, E. şi Popescu, I., *Descărcări în gaze*, Ed. Academiei R.S. România, Bucureşti, 1965.

ARDERE, proces de transformare oxidativă a unor substanţe chimice, însoţit de degajarea unei însemnate cantităţi de energie. Arderea şi combustia, în general sinonime, se disting oarecum arbitrar, rezervîndu-se pentru fenomenul general definit anterior termenul de ardere. Combustia cuprinde procesele de ardere care sînt folosite în primul rînd pentru producerea de energie termică, pe cînd prin **a.** se poate urmări, alături de energia termică, şi obţinerea unor produşi chimici valoroşi. În înţelesul curent, **a.**, dar în special noţiunea inclusă, combustia sînt asociate cu emisie de radiaţie, preponderent în spectrul vizibil (flăcări), această caracteristică nefiind totuşi definitorie. Tabelul 1 încearcă o sistematizare a domeniului, punînd în evidenţă procese chimice de ardere (v. *Combustibili solizi*, *Combustibili lichizi*, *Combustibili gazoşi*, *Reacţii eterogene gaz-lichid*, *Reacţii eterogene gaz-solid*, *Flacără*, *Arzător*, *Aprindere*), procese biochimice (fermentaţii), dar şi fenomene care aparent nu au conexiune cu subiectul discutat. Pilele de combustie, incluse în această categorie, transformă direct energia chimică a combustibililor în energie electrică, cu randament ridicat (v. *Pile de combustie*). Unele procese fizice, datorită caracteristicilor lor, implicarea unor importante cantităţi de energie, sensibilitate termică accentuată, viteză mare de desfăşurare, pot fi tratate, prin analogie, ca arderi. Se citează ca exemple: efectul Joule (încălzirea dielectricilor la trecerea curentului electric), descărcările electrice în gaze, procesele magneto-hidrodinamice, cristalizarea din soluţii subrăcite, condensări instantanee locale în gaze aflate în curgere cu viteze ridicate.

ARECOLINĂ, $C_8H_{13}O_2N$, alcaloidul principal din *Areca catechu*, ce se prezintă ca un lichid uleios, incolor, p.f. 209°C, antrenabil cu vapori de apă, solubil în solvenţi organici.



Formează săruri cristalizate cu HCl, ace incolore, p.t. 157—8°C; cu HBr prisme, p.t. 170—2°C etc.
Are acţiune parasimpaticomimetică.
Se utilizează bromhidratul de **a.** în doze mici ca diaforetic, antihelmintic şi sialagog sau în oftalmologie, pentru provocarea miozei.

ARENE, clasă de compuşi organici aromatici cuprinzînd hidrocarburi şi derivaţi funcţionali caracterizaţi din punct de vedere chimic printr-o stabilitate marcată la acţiunea agenţilor oxidanţi şi o tendinţă mai accentuată de a participa în reacţii de substituţie decît în reacţii de adiţie, deşi structural prezintă formal un grad avansat de nesaturare (ex. benzen, toluen, xileni, naftalină, fenantren, fenoli, amine aromatice, derivaţi halogenaţi aromatici etc.). Acest mod de comportare defineşte caracterul aromatic manifestat de un număr mare de compuşi organici cu structură ciclică şi plană şi prezentînd o delocalizare a electronilor din orbitali p, numărul de electroni delocalizaţi fiind determinat de regula lui Hückel ($4n + 2$ electroni π). Termenul **a.** se referă însă numai la sistemele carbociclice, excluzînd compuşii heterociclici cu proprietăţi aromatice şi structuri asemănătoare, care sînt denumiţi hetarene. **A.** pot avea structuri monociclice de şase atomi de carbon (derivaţi de benzen) sau structuri policiclice, în care ciclurile benzenice sînt legate între ele prin legături simple (ex. derivaţi bifenilici) ori sînt condensate, fiind constituite din mai multe cicluri benzenice avînd cîte doi atomi de carbon comuni (ex. derivaţi de naftalină, aceni etc.). Prin extensie, se includ în termenul de **a.** şi compuşi cu cicluri aromatice, alături de alte carbocicluri saturate ori nesaturate, ex. inden, indan, fluoren, tetralină. Radicalii proveniţi din **a.** se denumesc aril şi se notează cu Ar.
V. şi *Aceni*, *Aromaticitate*.

ARGILE, roci sedimentare, alcătuite din aluminosilicaţi ai elementelor alcaline sau alcalino-pămîntoase (caolinit $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, montmorilonit $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ etc.), cu diferite impurităţi în stare de dispersie înaintată (dimensiuni $< 0{,}001$ mm), capabile prin umezire să adsoarbă apa şi diverşi ioni, devenind plastice, fasonabile, iar după ardere să capete o anumită rezistenţă, pierzînd proprietăţile plastice. **A.** sînt produse de dezagregare şi transformare totală sau parţială a rocilor, în cea mai mare parte feldspatice, care sînt formate pe lîngă fosfatul potasic (ortoclas) şi din cuarţ, mică (muscovit, biotit), feldspat sodic şi calcic (albit, anortit etc), sub acţiunea apei, aerului şi dioxidului de carbon. Procesul distrugerii feldspatului este dat de ecuaţia:

$$M^I_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CO_2 + \frac{1}{2} O_2 + 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O +$$

$$+ M^I_2CO_3 + 4\,SiO_2$$

M^I = Na, K

Fiind sisteme polidisperse fine, compuse din particule de dimensiuni microscopice, au uneori o formă cristalină, alteori una coloidală. Din cauza aceasta, a. amestecate cu apa prezintă o serie de proprietăţi caracteristice sistemelor coloidale : capătă sarcină electrică, nu trec prin filtru obişnuit, sedimentează încet şi au tendinţă de coagulare la mărirea gradului de dispersie. În zăcăminte, substanţa pură argiloasă (de cele mai multe ori caolin) este întotdeauna însoţită şi de alte substanţe minerale şi organice. Acestea constau din impurităţi mecanice rămase nemodificate din roca iniţială (cuarţ, mică, feldspat) sau care s-au format simultan cu procesul de caolinizare sau mai tîrziu (carbonaţi de calciu, magneziu, hidroxid de fier etc.) ori s-au amestecat în mod mecanic cu produsul caolinizat (cuarţ, turbă, bitumuri etc.). De altfel, o limită strictă de demarcare între a. şi caolinuri nu se poate trasa, deoarece ambele substanţe au multe părţi comune sub aspect chimic, fizic şi geologic. Cînd conţinutul în carbonat de calciu este mare, a. se transformă în *marne*. În natură, 70% din rocile sedimentare sînt formate din a. şi marne. Dintre clasificările cele mai complete şi vaste, după compoziţia mineralogică şi chimică, proprietăţile tehnologice şi utilizare, a. se pot clasifica conform schemei din figura 1. În funcţie de conţinutul în oxid de aluminiu în stare arsă, a. utilizate în industria ceramică se clasifică în: *superbazice* (> 40% Al_2O_3), *bazice* (30—40% Al_2O_3), *semiacide* (15—30% Al_2O_3) şi *acide* (pînă la 15% Al_2O_3). După refractaritate, intervalul dintre temperatura de vitrifiere şi cea de înmuiere, caracterul produsului şi capacitatea de absorbţie după ardere, a. se pot împărţi în : a. *refractare* (1 580°C), de culoare albă pînă la galben-brună, acelea care după ardere prezintă culoare albă curată putînd fi utilizate la fabricarea faianţei şi porţelanului, (tab. 1) ; a. *greu fuzibilă* (1 350—1 580°C) şi a. *uşor fuzibilă* (1 350°C), care cuprind şi a. *pentru glazuri* (prin topire formează sticle sub 1 180°C). O altă clasificare are în vedere plasticitatea şi puterea lor liantă, determinate de cantitatea limită de nisip cuarţos, care, adăugat la o a., poate să dea o pastă aptă de fasonare. În acest sens, deosebim : a. *liante* (acceptă 50% nisip cuarţos) ; *a. plastice* (acceptă 20—50% nisip cuarţos), a. *slabe* (acceptă 20% nisip cuarţos) şi a. *şisloase* cu aspect pietros, care nu formează cu apa paste plastice. În ţara noastră, zăcăminte importante de a. refractare se găsesc în jurul localităţilor : Băiuţ (Maramureş), Bratca (Bihor), Suncuiuş (Bihor), Anina (Caraş-Severin), Cristian (Braşov), Holbav-Vulcan (Braşov), Ţebea (Hunedoara), Aleşd

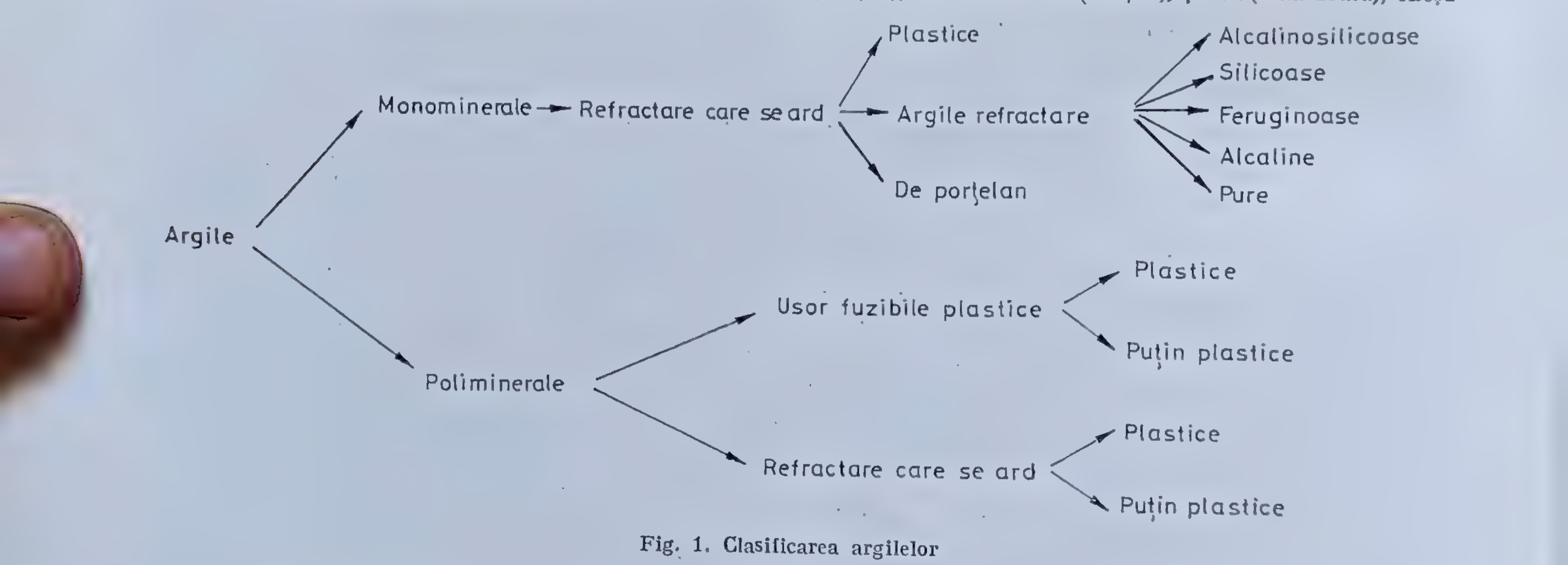


Fig. 1. Clasificarea argilelor

Tabelul 1

Caracteristicile unor argile refractare

Localitatea de proveniență	Compoziția chimică, %					
	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	pierderi la cald
Anina	35,92	1,60	1,20	0,91	0,62	11,75
Vlezuri (Gorj)	28,35	1,00	1,40	urme	urme	5,72
Schela-Gorj	20,88	1,84	0,94	0,62	0,61	5,92
Medgidia	25,78	1,86	0,72	0,47	1,11	8,32
Baru	25,61	1,64	nedet	0,85	nedet	7,60
Meisen (RDG)	33,31	1,51	—	0,09	0,93	11,81
Saint Loup (Franța)	20,75	1,00	—	—	0,10	11,00
Garnkirk (Anglia)	30,20	0,90	—	0,46	0,82	—

(Bihor), Brebu (Prahova), Baru (Hunedoara), Medgidia (Constanța) etc. În stare naturală, nearse, a. sînt colorate foarte variat: albe, cenușii, galbene, verzi, roșii-brune, albastre și negre. Principalele proprietăți ale a. sînt: plasticitatea, fluiditatea și capacitatea adsorbantă. După valoarea cifrei de plasticitate, a. se împart în a. din clasa I de plasticitate (cifra de plasticitate > 15) și a. din clasa a II-a de plasticitate (cifra de plasticitate 7—15). Pentru mărirea plasticității se introduc *adaosuri plastice* (argile plastice refractare, bentonite, silicat de sodiu, amidon sau oxid de aluminiu hidratat, azotat de aluminiu, dextrină, acid tanic, galotanin, agar-agar etc.) și a. umezite se țin un timp oarecare sub cerul liber sau în subsoluri răcoroase, umede, pentru provocarea unor procese de putrefacție, care în principal constau din hidroliza grăunțelor de feldspat, cu formarea de substanțe coloidale, ca: hidroxid de aluminiu, hidroxid de fier, dioxid de siliciu etc. Totodată, substanțele organice și pirita se oxidează, emanînd gaze, care afînează masa. Plasticitatea se mărește odată cu gradul de dispersie a materialului, prin spălare și măcinare. În scopul invers, al micșorării plasticității, se adaugă materiale neplastice, cum sînt: șamota, cuarțul, caolinurile și a. deshidratate parțial prin ardere, amestecuri degresante etc. A. utilizate în ceramică, pentru a putea fi turnate, trebuie să aibă o anumită fluiditate și viscozitate. Pentru mărirea fluidității se adaugă substanțe peptizante (NaOH, LiOH, KOH, NH_4OH, Na_2CO_3, Na_2SiO_4 etc.), iar pentru mărirea viscozității, substanțe coagulante ($MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $CrSO_4$, $AlCl_3$, HCl, $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$ etc). Prin ardere, a. mai întîi pierd apa higroscopică la 110°C, iar în jur de 500°C și apa de constituție, după care se transformă între 900—1 000°C în *silimanit*, ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), *mullit*, ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) și SiO_2 liber. Arderea a. provoacă și o serie de modificări ireversibile în proprietățile lor fizice și chimice, necesare în tehnică, cum sînt: rezistența mecanică, rezistența față de reactivi și la variațiile de temperatură. A. au o foarte largă întrebuințare în ceramică, faianță, olărit, sculptură, albirea grăsimilor și uleiurilor minerale și vegetale, la fabricarea cimentului, a cărămizilor, țiglelor, tuburilor pentru drenaj, a plăcilor pentru sobe de teracotă, produse ceramice din gresie cum sînt tuburile pentru canalizare, plăcile ceramice pentru pardoseli, produsele ceramice antiacide, produsele refractare de șamotă etc. Sin. *humă*, *lut*.

Bibl.: Budnicov, P. P., Berejnoi, A. S., Bulamin, I. A., Cucolev, G. V., Perenalov, V. I., Smelianschi, I. S., *Tehnologia produselor ceramice*, Ed. Tehnică, București, 1951 (trad. din limba rusă); Band, P., *Traité de chimie industrielle*, vol. II, Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1951.

ARGININĂ (acid 1-amino-4-guanidinovalerianic, acid δ-guanidino-α-aminovalerianic), $H_2N-C(=NH)-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$; masa mol. 174,2, $[\alpha]_D$ = +21,8° în apă; +48,1° în HCl 5*N*; +51,3° în acid acetic $C = 2$, $T = 25°C$.

A. a fost izolată pentru prima dată în 1886 din frunzele etiolate ale plantelor de lupin de către Schulze și Steiger. În 1890 a fost identificată în hidrolizatele de cazeină, iar în 1895 în hidrolizatul de coarne, de unde a fost izolată. Ulterior, a. a fost descoperită în cantități importante în hidrolizatele protaminelor și histonelor, dar se întîlnește și în compoziția altor proteine, ca părul sau gelatina. Cea mai bogată sursă o reprezintă salmina (cca 85% a.), o histonă. Histonele sînt un grup de proteine nucleare bazice, al căror caracter se datorește conținutului ridicat de a. și lizină. Se consideră că histonele reglează sinteza ARN mesager prin combinația reversibilă cu ADN.

Sinteza chimică a a. a fost realizată prima dată de Sörensen, în 1910, din benzoilornitină.

Prin hidroliză bazică, a. se transformă în ornitină și uree

$$R-NH-C(=NH)-NH_2 \xrightarrow{H_2O} R-NH_2 + \underset{\text{ornitină}}{} \qquad \underset{\text{arginină}}{}$$

$$+ [HO-C(=NH)-NH_2] \longrightarrow OC(NH_2)_2$$
$$\text{uree}$$

A. este indispensabilă pentru organismele în creștere, sinteza ei endogenă nu este suficientă pentru a acoperi nevoile mai mari din perioadele de creștere. Este denumită un aminoacid semiesențial (parțial dispensabil).

A. ia parte la ciclul urogenetic prin care amoniacul format prin degradarea proteinelor este transformat în uree înainte de a fi eliminat din organism. Prin condensarea acidului aspartic cu citrulina într-o reacție cuplată energetic cu hidroliza ATP-ului, se obține acidul argininosuccinic, în prezența enzimei arginino-succinat-sintetaza drept catalizator. Acidul argininosuccinic suferă apoi o scindare în urma căreia se formează a. și acidul fumaric. Acidul fumaric intră în ciclul acizilor tricarboxilici pentru a da naștere la acid oxaloacetic, iar a. suferă o hidroliză sub acțiunea enzimei arginază prin care se eliberează urea și se reface molecula de ornitină ce închide ciclul prin condensare cu carbamil fosfatul și formare de citrulină. Dintre reacțiile urogenezei numai reacția catalizată de arginază este proprie acestui ciclu.

Arginaza este o enzimă specifică organismelor care excretă azotul proteic sub formă de uree (animale ureotelice).

V. și *Aminoacizi*, *Aspartic, acid ~*, *Citrulină*, *Fumaric, acid ~*, *Ornitină*, *Uree*.

ARGINT, Ag, element chimic din grupa I secundară, Z 47, A 107, 868, structura stratului electronic exterior $4d^{10}5s^1$, prezintă starea de oxidare +1, rar +2 sau +3. Energiile de ionizare succesivă $Ag^0 \rightarrow Ag^+ \rightarrow Ag^{2+} \rightarrow Ag^{3+}$ au valorile de 7,574, 21,48 și 34,82 eV. Cunoscut din antichitate, în Egipt (anul 3000 î.e.n.), Persia și China. Scoarța terestră conține $1 \cdot 10^{-5}$ % a., în apa de mare se găsesc 0,3 — 10 mg Ag/t, în țesuturile mamiferelor pînă la 0,02 mg la 100 g greutate uscată. A. natural constă dintr-un amestec de doi izotopi ^{107}Ag (51,35%) și ^{109}Ag(48,65%). Dintre izotopii radioactivi ai a. prezintă importanță ^{110}Ag ($t_{1/2}$ 253 d). În natură, a. apare sub formă nativă sau în minerale, mai des sulfuri. A. nativ este de regulă însoțit de aur (pînă la 10%, în kustelit, 0 — 50% în electrum), mercur (pînă la 5% în congsberit), stibiu (pînă la 11% în animikit), cupru (pînă la 10%). Printre mineralele a. de tipul sulfurilor se pot enumera: *argentit*, Ag_2S, *pirargirit*, $3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$, *proustit*, Ag_3AsS_3, *stephanit*, $5Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ *polibazit*, $8(Ag,Cu)_2S \cdot Sb_2S_3$ iar ca halogenuri apar *kerargirit*, AgCl, *embolit*, Ag(Cl, Br), *bromargirit*, AgBr, *iodargirit*, AgI. În numeroase alte minerale, a. apare ca impuritate, în cantitate mică, însoțind aproape întotdeauna aurul și plumbul. Prezintă importanță industrială minereurile care conțin peste 0,02%Ag. În cea mai mare parte, a. se obține ca produs secundar la prelucrarea aurului, cuprului, plumbului și zincului. Zăcăminte importante se găsesc în Canada (cca 17% din producția mondială), Mexic, S.U.A., U.R.S.S. (Siberia, Asia Mică, Extremul Orient), Australia.

Obținere. A. se obține de obicei prin procese pirometalurgice, din concentrate de plumb și cupru. Plumbul care conține a. se topește cu zinc, care formează un strat nemiscibil, compus din Ag_2Zn_3, care se adună la suprafață ca o spumă ce conține pînă la 15 — 40% Ag, 60 — 70% Zn și 5% Pb. Zincul se îndepărtează prin distilare la 1 250°, reziduul se supune oxidării (proces numit cupelare) cînd a. se topește separîndu-se de oxizii formați. Telurul prezent în a. topit se îndepărtează prin adăugare de $NaNO_3$. Pentru purificare mai înaintată se supune electrolizei, folosind a. impur ca anod, într-o baie electrolitică de $AgNO_3$. Uneori, pentru separarea a. nativ din minereuri se aplică procedeul amalgamării,

A. se mai poate extrage prin cianurare, asemenea aurului. În acest caz, minereurile sau diferite reziduuri care conţin a. se prăjesc cu NaCl, apoi se tratează cu soluţie apoasă de NaCN în prezenţa aerului. Au loc reacţiile (în funcţie de natura mineralului):

$$2\,Ag + 4\,NaCN + H_2O + 1/2\,O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2\,Na[Ag(CN)_2] + 2\,NaOH$$

$$AgCl + 2NaCN \rightarrow Na[Ag(CN)_2] + NaCl$$

$$Ag_2S + 4\,NaCN \rightarrow 2\,Na[Ag(CN)_2] + Na_2S$$

Din combinaţia complexă, a. este dizlocuit cu zinc sau aluminiu, în soluţie alcalină. A. astfel depus se topeşte şi se supune afinării.

Întrebuinţări. A. se întrebuinţează, sub formă de aliaje, la confecţionarea monedelor, obiectelor de podoabă, aparaturii speciale de laborator, în electrotehnică şi electronică pentru contacte inoxidabile, în acumulatori cu zinc-argint (în prezent foarte rar), în tehnica dentară şi drept catalizator în sinteza chimică. Avînd o acţiune sterilizantă prin distrugerea bacteriilor chiar la concentraţii de 2×10^{-11} ion-g/litru, electrozii de a. se utilizează la purificarea apei. În medicină, a. coloidal se întrebuinţează ca antiseptic, în preparate ca argirol, protargol, colargol. Cantităţi însemnate de a. sînt transformate în compuşi, în scopul utilizării lor în fotografie şi ca reactivi chimici şi analitici. O utilizare mai recentă a compuşilor săi este în fabricarea sticlelor fotocrome, care se închid la culoare cînd sînt expuse la soare şi redevin transparente în absenţa luminii puternice.

Proprietăţi fizico-chimice. A. este un metal strălucitor, cu mare putere de reflectare a luminii vizibile şi radiaţiilor infraroşii. Este metalul cu cea mai mare conductibilitate electrică şi termică. Cristalizează în reţele cubice cu feţe centrate, avînd $a = 4{,}077$ Å, d 10,50, p.t. 960,8°C, p.f. 2 212°C, căldura de topire 25,1 cal/g, căldura de evaporare 565 cal/g, presiunea de vapori (în mm Hg): 0,1 la 1 190°, 10 la 1 580°C, 100 la 1 870°C, 400 la 2 090°C şi 760 la 2 212°C. Presiunea de vapori se supune ecuaţiei: $\log P_{atm} = 6{,}33 - - 13660/T$. Căldura specifică 0,056 cal/g. grad, coeficientul de dilatare liniară $1{,}968 \times 10^{-5}$ (0 — 100°C). Conductibilitate termică (în cal/cm·grad·s): 1,018 (la — 183°C), 1 (la 0°C), 0,98 (la 100°C) şi 0,85 (la 450°C). Rezistivitate electrică (microohm·cm): 1,59 (20°), 0,00793 (15 K), coeficientul termic al rezistenţei electrice 0,004098 (între 0 — — 100°C). Capacitatea de reflectare a luminii între 99 — 96% pentru radiaţii cu lungimea de undă între 100 000 şi 10 000 Å. Tensiunea superficială 1 140 dyne/cm (la 870 — 945°C). Diamagnetic, susceptibilitatea magnetică atomică $-21{,}56 \times 10^{-6}$ la temperatura camerei. Modulul de elasticitate 7 648 kg/mm², alungire relativă 60%, duritate Brinell 25 kg/mm², duritate Mohs 2,7. A. este maleabil, ductil, se înmoaie la 300°C. A. formează aliaje cu multe metale, cele mai utilizate fiind aliajele cu Au, Cu, Pb, Cd. A. este puţin activ din punct de vedere chimic. Potenţialele normale de electrod ale a. sînt:

$$Ag^0 \rightarrow Ag^+ + e \qquad 0{,}7978\ V$$

$$Ag^+ \rightarrow Ag^{2+} + e \qquad 1{,}98\ V$$

$$Ag^{2+} + H_2O \rightarrow AgO^+ + 2H^+ + e \qquad 2{,}1\ V$$

La temperatura obişnuită, a. se acoperă cu un strat de oxid de cca 12Å, iar la topire absoarbe oxigen (22,1 volume la 973°C, 21,4 volume la 1 024°C) care se degajă la răcire. Halogenii atacă numai superficial a. formînd un strat protector, iar acizii halogenhidrici nu îl atacă. Cu sulful în schimb, reacţionează în stare solidă formînd Ag_2S. La cald, reacţia este mai rapidă. La fel reacţionează seleniul şi telurul. A. nu reacţionează cu hidrogenul şi azotul. Cu carbonul şi acetilena la cald formează carbura Ag_2C_2, iar cu fosforul formează o fosfură Ag_3P. A. se dizolvă uşor în acid azotic şi la cald în acid sulfuric, formînd sărurile corespunzătoare, dar apa regală nu dizolvă a. datorită stratului protector de clorură. Nu este atacat de acizii organici, de alcalii topite sau de soluţiile acestora, dar se dizolvă în soluţii alcaline de cianuri.

Identificarea şi dozarea analitică. În analiza calitativă sistematică, a. precipită din soluţie apoasă la tratare cu Cl^-, împreună cu Hg_2^{2+} şi Pb^{2+}, sub formă de cloruri. Cantitativ, a. se determină prin metoda Volhard, titrînd Ag^+ cu SCN^- în prezenţa Fe^{3+} ca indicator (excesul de SCN^- după precipitarea Ag^+ dă o coloraţie roşie cu ionul de fier). Se mai poate determina gravimetric sub formă de AgCl, colorimetric cu ditizonă sau rodamină, precum şi potenţiometric cu electrod Ag^+-sensibil sau S^{2-}- sensibil.

Proprietăţi fiziologice şi toxicitate. Este foarte toxic faţă de microorganisme, dar complet inofensiv faţă de animalele superioare. Pe această proprietate se bazează utilizarea compuşilor săi ca bactericide şi antiseptice (v. întrebuinţări).

Compuşi. A. este monovalent în marea majoritate a compuşilor săi, dar se cunosc şi combinaţii ale a. divalent şi trivalent.

Halogenuri. A. formează trei fluoruri: AgF, AgF_2, Ag_2F, dintre care numai prima este solubilă în apă. Fluorura AgF este o combinaţie galbenă, amorfă, higroscopică, cristalizează în reţea de tip NaCl cu $a = 4{,}92$ Å, d 5,852 (15°C), p. t. 435°C, căldura de formare $\Delta H^\circ_{298} - 48{,}5$ kcal/mol, solubilitatea în apă (moli/litru H_2O): 5,24 (—10°C), 6,76 (0°C), 9,43 (10°C), 17,01 (50°C), densitatea soluţiei saturate la 10°C este de 2,61. Se prepară prin acţiunea acidului fluorhidric asupra oxidului sau carbonatului de a. şi prin acţiunea directă a fluorului asupra a. la cald. Formează hidraţi $AgF \cdot H_2O$, $3AgF \cdot 5\,H_2O$, $AgF \cdot 2H_2O$, $AgF \cdot 4H_2O$. Se dizolvă în amoniac. Este stabilă la lumină, dar radiaţia ultravioletă o transformă în Ag_2F. Atacă sticla la temperatura camerei, pierde uşor fluor, proprietate folosită la fluorurarea compuşilor organici. Se întrebuinţează la dezinfecţia apei. *Bifluorura*, AgF_2, pulbere brună-neagră, izomorfă cu CuF_2, puternic paramagnetică, d 4,57 — 4,78, p. t. 690°C, căldura de formare $\Delta H^\circ_{298} - 88{,}5$ kcal/mol. Se obţine prin tratarea a. fin dispersat cu fluor la 250 — 300°C. Este un oxidant puternic, eliberînd iod din ioduri, descompune apa cu formare de Ag_2O, degajă ozon cu acizii diluaţi. *Subfluorura*, Ag_2F, cristale galben-verzui, reţea de tip hexagonal $a = = 2{,}989$ Å, $c = 5{,}710$, Å, d 8,57, căldura de formare $\Delta H^\circ_{298} - - 50{,}4$ kcal/mol. Se prepară prin reacţia AgF în HF cu a. fin dispersat. Structura bazată pe prezenţa unei legături metal-metal $F^- {}^+Ag - Ag^+F^-$. Nu este fotosensibilă, vaporii de apă o descompun cu formare de Ag şi AgF.

Clorura, AgCl, substanţă albă, cristalizează în reţea de tip NaCl, $a = 5{,}547$ Å°, d 5,56, p.t. 457,5°C, p.f. 1 431°C, asociată în stare de vapori $(AgCl)_n$ ($n = 2{,}3$), căldura de vaporizare ΔH°_{298} 30,362 kcal/mol. La lumină ultravioletă se colorează în violet din cauza formării unor defecte în reţeaua cristalină. Solubilitatea în apă este foarte redusă 0,00155 g/litru; în soluţie saturată de NaCl, solubilitatea AgCl este $6{,}7 \times \times 10^{-3}$ moli/l, datorită formării de combinaţii complexe. În stare solidă formează aducţi cu amoniacul: $AgCl \cdot NH_3$, $2AgCl \cdot 3NH_3$, $AgCl \cdot 3\,NH_3$. Se obţine prin precipitarea ionilor Ag^+ din soluţii apoase cu cloruri solubile, sau prin reacţia dintre a. şi clor sau HCl la temperaturi ridicate. Se întrebuinţează la fabricarea materialelor fotosensibile. Cristalele AgCl manifestă o plasticitate remarcabilă, exploatată în obţinerea unor plăci subţiri folosite la fabricarea ecranelor radar şi a lentilelor pentru aparatura optică de infraroşu. *Bromura*, AgBr, cristale gălbui, reţea de tip NaCl, $a = = 5{,}768$ Å, d 6,473, p.t. 420 — 430°C, se descompune la 700°C, căldura de formare $\Delta H^\circ_{298} - 23{,}78$ kcal/mol. Solubilitatea în apă $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ g/l, solubilă în amoniac concentrat, tiosulfaţi, sulfit de sodiu, acid azotic. Absoarbe amoniac la rece

formînd $AgBr \cdot NH_3$, $2AgBr \cdot 3NH_3$ și $AgBr \cdot 3NH_3$. Se obține prin precipitare cu Br^- din soluții apoase de azotat de argint. Se folosește la fabricarea materialelor fotosensibile și drept catalizator la sinteza olefinelor.

Iodura, AgI, cristale galbene, manifestă polimorfism la temperatura camerei, prezentînd o modificație cubică (cu structură de tip ZnS), $a = 6{,}473$Å, d 5,713 și o modificație hexagonală (rețea de tip ZnO), $a = 4{,}580$ Å, $c = 7{,}494$ Å, d 5,609 — 5,674. Se obține prin precipitare cu I^- din soluții apoase de azotat de argint sau prin acțiunea vaporilor de iod asupra a. la 100°C. Solubilitatea în apă $3{,}4 \times 10^{-5}$g/litru. Se dizolvă în tiosulfați și alcool. Absoarbe amoniac în stare solidă, formînd aducții $2AgI \cdot NH_3$ și $AgI \cdot NH_3$. Se întrebuințează la fabricarea materialelor fotosensibile.

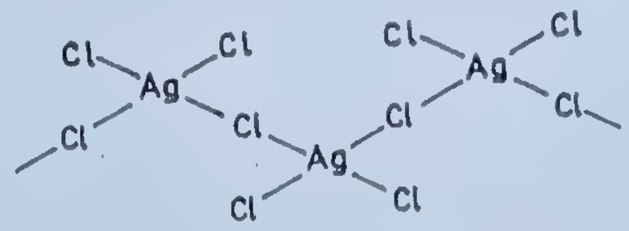
Oxizi. A. formează trei oxizi : Ag_2O, AgO și Ag_2O_3, dintre care ultimul este extrem de nestabil și nu poate fi obținut în stare pură. *Oxidul* Ag_2O, substanță cristalină brună, izomorfă cu Cu_2O, d 7,1, căldura de formare ΔH_{298} — 7,306kcal/mol. Se descompune la lumină și prin încălzire la 200°C. Se reduce ușor cu hidrogen la 40°C. În amoniac, se dizolvă formînd $[Ag(NH_3)_2]OH$, care este un oxidant puternic ; cu exces de amoniac, formează un amestec de Ag_3N și Ag_2NH, puternic exploziv. Poate fi obținut prin tratarea soluției de $AgNO_3$ cu KOH. Se întrebuințează în sinteza organică, iar amestecul Ag_2O(5%) + Co_2O_3(15%) + CuO (30%) + + MnO_2 (50%), sub denumirea de hopcalit este utilizat pentru absorbția monoxidului de carbon. *Oxidul* AgO substanță cenușie-închisă, cu luciu metalic, d 7,44, căldura de formare $\Delta H°_{298}$ — 6,3 kcal/mol. Are proprietăți semiconductoare, se descompune lent la 100°C, explodează la 110°C. Se obține prin acțiunea ozonului asupra a. sau Ag_2O, și prin oxidarea anodică a a. în soluție de acid sulfuric. *Oxidul* Ag_2O_3 se formează în amestec cu AgO, la oxidarea anodică a a. Este un oxidant puternic.

Sulfura, Ag_2S, cristale negre, manifestă polimorfism. Forma (argentit) stabilă peste 179°C, cristalizează în sistemul cubic $a = 4{,}80$ Å(250°C, d 7,317, p. t. 825°C), forma(acantit), cristalizează în sistemul rombic, $a = 4{,}77$, $b = 6{,}32$, $c = 6{,}88$ Å, d 7,321. Solubilitatea în apă $2{,}48 \times 10^{-15}$ moli/l (25°C). Fotosensibilă mai ales față de lumina ultravioletă. Se descompune la 350°C în vid. Cu soluții concentrate de sulfuri alcaline formează săruri duble de culoare roșie $4Ag_2S \cdot K_2S \cdot 2H_2O$ și $3Ag_2S \cdot Na_2S \cdot 2H_2O$. Se poate prepara prin tratarea soluțiilor apoase ale sărurilor de a. cu H_2S. Se menționează în literatură o sulfură de a. divalent, AgS, care se formează la tratarea unei soluții de $AgNO_3$ în benzonitril cu soluție de sulf în CS_2.

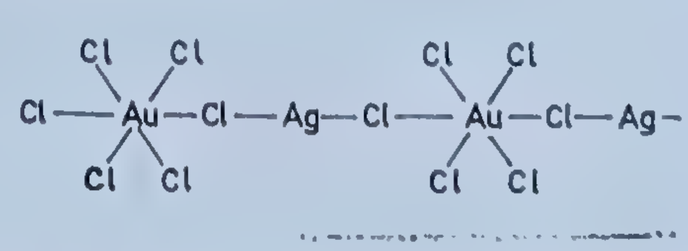
Săruri. Azotatul, $AgNO_3$, este cea mai importantă combinație solubilă în apă a a. Substanță incoloră, cristalizată în sistemul rombic, $a = 6{,}97$, $b = 7{,}34$, $c = 10{,}14$Å, d 4,352 (19°C), p.t. 208,6°C, căldura de formare $\Delta H°_{298}$ — 29,43 kcal/mol. Solubilitatea în apă (% greutate) : 55,6 (0°C), 69,5 (20°C), 80,2 (50°C), 90,0 (100°C). Solubil în alcool metilic și etilic, acetonă, acetonitril, benzonitril, piridină, etilendiamină. Se descompune la 300°C în a., azot, oxigen și oxizi de azot. Se prepară dizolvînd a. în acid azotic. Se folosește pentru prepararea compușilor de a. și ca reactiv în *argentometrie*, ca oxidant în chimia organică, la fabricarea oglinzilor și materialelor fotosensibile, în argintarea prin procedee galvanice, la afinarea electrolitică a a. și în medicină. *Sulfatul*, Ag_2SO_4, se prezintă sub formă de cristale incolore, rombice $a = 5{,}847$, $b = 2{,}659$, $c = 10{,}521$ Å, d 5,45, solubilitate în apă 0,79% greutate la 20°C. *Carbonatul*, Ag_2CO_3, precipită la tratarea soluțiilor de $AgNO_3$ cu soluție de K_2CO_3, cristale albe-gălbui, monoclinic $a = 4{,}83$, $b = 9{,}52$, $c = 3{,}23$ Å, $\beta = 92{,}7°$, d 6,077. Solubilitatea în apă 0,03 g/litru (18°C). Mai precipită din soluții apoase *cianura* $Ag(CN)_3$, și *tiocianatul* $Ag(SCN)_2$, cu structură polimeră : —Ag—CN—Ag—CN—Ag—CN— respectiv —Ag—SCN—Ag—SCN—Ag—SCN—.

Cloratul, $AgClO_3$, se obține prin dublu schimb între $AgNO_3$ și $NaClO_3$, cristale incolore, tetragonale $a = 8{,}486$, $c = 7{,}894$ Å, d 4,43, p.t. 230°C, solubilitatea în apă 152,8 g/litru (25°C), oxidant puternic. *Percloratul*, $AgClO_4$, se obține dizolvînd Ag_2O în $HClO_4$ 60% ; cristale higroscopice, cubice $a = 6{,}92$, d 2,806 (25°C), solubilitatea în apă 84,04% în greutate. *Bromatul*, $AgBrO_3$, cristale incolore, birefringente, solubilitate în apă 0,196% (25°C). *Iodatul*, $AgIO_3$, cristale rombice $a = 7{,}24$, $b = 5{,}77$, $c = 15{,}13$ Å, d 5,525, p.t. cca 200°C, solubilitate în apă 0,039 g/litru (18°C). *Periodatul*, $AgIO_4$, puțin solubil în apă, se descompune la 200°C în iodură și oxigen.

Combinații complexe. A. formează combinații complexe în stare monovalentă, manifestînd număr de coordinare 2 și 4, rareori 3 și 5. Compușii cu a. formal tricoordinat, ca $Cs_2[AgCl_3]$ sînt în realitate polimeri coordinativi, cu a. coordinat tetraedric :



Complecșii cu număr de coordinare 2, ca $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$ au structură liniară, iar cei cu număr de coordinare 4, ca $[Ag(SCN)_4]^{3-}$ $[Ag(SCNH_2CH_3)_4]^+$, au structură tetraedrică. Stări de oxidare mai înalte (+2 și +3) ale a. se pot stabiliza prin formare de combinații complexe cu număr de coordinare 4 și structură plană, de exemplu $[Ag^{II}(C_5H_5N)_4]^{2+}$, uneori număr de coordinare 6 cu structuri octaedrice, $CsK[Ag^{III}F_6]$. Printre combinațiile complexe ale a. se pot menționa hexamine, $[Ag^{II}(dipy)_3]^{2+}$(dipy = = dipiridil), tetramine, $[Ag^{II}(dipy)_2]S_2O_8$, $[Ag(SCNH_2CH_3)_4]^+$, triamine, $[Ag^I\{SC(NH_2)(CH_2)_2\}_3]^+$ diamine, $[Ag(NH_3)_2]^+$, complecși chelatici, polimeri coordinativi ca $Cs_2[Ag^IAu^{III}Cl_6]$:



În soluții de halogenuri se formează complecși de tipul $[Ag_3X]^{2+}$, $[Ag_2X_6]^{4-}$, $[AgX_2]^-$, $[AgX_3]^{2-}$ și $[AgX_4]^{3-}$, unde : X = Cl, Br sau I. Un complex interesant al Ag(III) este tetrahidroxo-anionul $[Ag(OH)_4]^-$ format prin oxidarea anodică a metalului în mediu puternic alcalin. Complecșii a. cu tiosulfat sînt importanți în procesele de prelucrare fotografică. Sînt cunoscute trei tipuri de compuși : $M^I[Ag(S_2O_3)_2]$ (M = Na, K, NH_4), $M^I[Ag(S_2O_3)_3]$ (M = K) și $M^I[Ag(S_2O_3)_4]$ (M = Na, K, NH_4). Se pare că în acești complecși tiosulfatul se leagă de a. prin sulf.

Compușii organometalici ai a. sînt puțin stabili. Se cunosc complecși π cu olefine, precum și derivați cu legături σ metal-carbon. *Metilargintul*, $AgCH_3$, se formează în reacția $Pb(CH_3)_4$ cu $AgNO_3$ la —60°C. *Fenilargintul*, AgC_6H_5, se obține din fenillitiu și clorură de argint la temperatură scăzută. Complecșii a. cu olefine și cu hidrocarburi aromatice se formează agitînd hidrocarbura cu soluții apoase de săruri solubile ale a., rezultînd combinații cristaline, ce pot servi la purificarea hidrocarburilor și la separarea izomerilor optici ai acestora.

Bibl. : H.N.Po, *Coord. Chem. Revs.*, **20**, 171, 1976 (compuși ai Ag(II) ; J. A. Mc. Millan, *Chem. Revs.*, **62**, 65, 1962 (combinații complexe) ; Durrant, P. J., Durrant, B., *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, J. Wiley, New York, 1970 ; Mareu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971.

ARGON, Ar, element chimic din familia gazelor nobile (rare), Z. 18, A 39, 948, structura stratului electronic exterior $3s^2 3p^6$, inert din punct de vedere chimic. Energia de ionizare 15,759 eV. A fost descoperit de Lord Rayleigh și Ramsay în 1894, care, fixînd azotul separat din aer cu magneziu metalic la cald, au constatat că rămîne cca 1% din volumul inițial de gaz necombinat, inert față de magneziu. Denumirea de *argon* înseamnă în limba greacă inactiv. Scoarța terestră conține 4×10^{-6} procente în greutate a. Este cel mai abundent dintre gazele nobile. În atmosferă se află 9 340 ppm (0,93%). **A.** natural constă din trei izotopi: ^{36}Ar(0,337%), ^{38}Ar(0,063%) și ^{40}Ar(99,600%). Izotopul ^{40}Ar se formează prin dezintegrarea radioactivă a ^{40}K. Izotopii radioactivi ^{35}Ar($t_{1/2}$ 3,5 ani), ^{37}Ar($t_{1/2}$ 35 d), ^{39}Ar($t_{1/2}$ 260 ani), ^{41}Ar($t_{1/2}$ 1,82 h), ^{42}Ar($t_{1/2}$ 3,5 ani) au fost obținuți pe cale artificială.

Obținere. **A.** se obține din aer lichid, prin distilare la temperatură joasă, fiind separat odată cu celelalte gaze nobile. Principala impuritate care rămîne în a. este oxigenul, care se poate îndepărta trecînd gazul peste Cu încălzit, prin adsorbție pe zeoliți sau prin combustie catalitică cu hidrogen urmată de relichefiere (pentru îndepărtarea hidrogenului). Se poate obține astfel un a. de puritate 99,99%. Industrial se recuperează din gazele de la fabricarea amoniacului și de la fabricarea hidrogenului prin oxidarea parțială a gazului metan. Din acest motiv, instalațiile de obținere a a. fac parte din uzine de fabricare a amoniacului (în R.S.România la Tîrgu Mureș și Piatra Neamț). **A.** se livrează în cilindri sub presiune sau în cantități mai mari, în stare lichidă, în containere speciale cu izolație de vid.

Întrebuințări. Cel mai important consumator este industria metalurgică, unde se folosește pentru a crea atmosferă inertă, la topirea, turnarea și călirea unor oțeluri speciale; se mai barbotează a. în oțelul topit pentru îndepărtarea gazelor dizolvate, mai ales a dioxidului de carbon. Se folosește pentru a realiza o atmosferă inertă la fabricarea zirconiului, titanului, niobiului, tantalului, toriului, uraniului, plutoniului și grafitului de puritate nucleară, de asemenea la fabricarea semiconductorilor. Jetul de plasmă Ar—H_2 realizează temperaturi de aproape 10 000 K și se folosește pentru sudarea metalelor cu materiale refractare. Cantități însemnate se folosesc pentru umplerea becurilor incandescente (de obicei atmosferă Ar + N_2 12%), a lămpilor fluorescente cu vapori de mercur sau de sodiu, ca gaz de umplere în camere de ionizare și în contori nucleari (contori Geiger-Müller și contori de scintilație). În tehnica nucleară se mai utilizează pentru a realiza atmosferă inertă de protecție la sudarea elementelor de combustibil nuclear. În laboratoare, a. se utilizează ca gaz purtător în cromatografia de gaze și pentru a realiza atmosferă inertă la prepararea și mînuirea unor substanțe sensibile față de aer.

Proprietăți fizice și chimice. **A.** este un gaz incolor, fără miros, p.f.— 185,7°C (la presiune normală), t.s. —189,2°C, t. cr. 150,86K, presiunea critică 48,34 atm, densitate critică 0,536 g/ml, punct triplu 83,81 K la 0,68 atm. Densitatea gazului 1,7838 g/litru la 1 atm și 273,15 K; densitatea lichidului la p.f. 1,3936 g/ml și la punctul triplu 1,418 g/ml, densitate în stare solidă 1,623 g/cm³. Căldura de vaporizare (la temperatura de fierbere) 1 550 cal/mol; căldura de topire 283 cal/mol. Solubilitatea în apă (cmc. gaz la 1g apă, la presiune atmosferică) este 0,0519 (0°C), 0,0329 (20°C) și 0,0247(40°C). **A.** este inert din punct de vedere chimic, dar formează compuși de incluziune cu trifluorura de bor $Ar \cdot nBF_3$ (n=1, 2, 3, 6, 8 și 16) care există în stare solidă în condiții bine definite. Formează, de asemenea, clatrați, fiind reținut în golurile rețelelor cristaline ale unor compuși organici, de exemplu cu hidrochinona $3C_6H_4(OH)_2 \cdot 0{,}8Ar$ și fenolul $Ar \cdot 2C_6H_5OH$. A fost obținut și un cristalohidrat $Ar \cdot 6H_2O$(la 0° și 150 atm), care se descompune la -12,8°C.

Bibl.: G. A. Cook (editor), *Argon, Helium and the Rare Gases*, (2 vol.), Interscience Publ., New York, 1961; *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, Second Edition, Interscience Publ., New York, 1966, vol. 10, p. 862.

ARHIMEDE, CRITERIUL LUI ~, criteriu de similitudine ce caracterizează fenomenele de transfer de masă în fluide staționare (de exemplu bule de gaz imersate într-un fluid în repaus); are expresia:

$$Ar = \frac{g\, l^3\, \Delta\rho}{\nu^2\, \rho} \qquad (1)$$

unde: g este accelerația gravitațională; l — o dimensiune caracteristică a sistemului; $\Delta\rho$ — diferența de densitate între cele două substanțe participante la transferul de masă, ν — — viscozitatea cinematică a fluidului staționar. Criteriul lui Arhimede este analogul criteriului lui Grasshoff de la transferul termic în convecție liberă, dovedind înrudirea fundamentală a celor două fenomene prin mărimile pe care le conțin.

ARHIMEDE, PRINCIPIUL LUI ~, conform căruia forța ce acționează asupra unui corp imersat într-un fluid are direcția verticală, sensul de jos în sus, punctul de aplicație în centrul de greutate al corpului și modulul egal cu greutatea

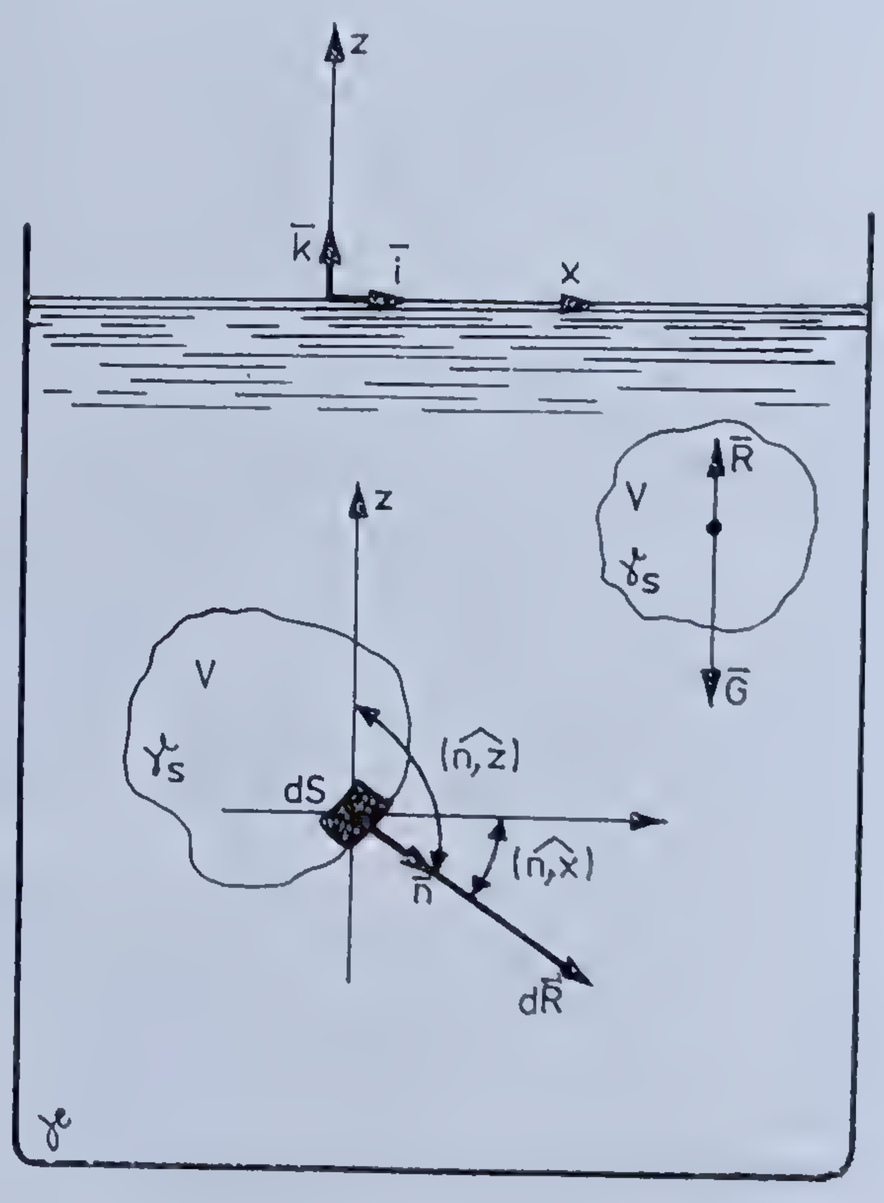


Fig. 1. Deducerea expresiei forței arhimedice: G — greutatea solidului în vid; γ — greutatea specifică a solidului; V — volumul solidului; γ — greutatea specifică a fluidului.

fluidului dislocuit. Expresia matematică a principiului lui **A.** se deduce din relația ce dă rezultanta $\bar{R}$ a forțelor care acționează asupra suprafeței unui corp imersat total în fluid (forța arhimedică):

$$\bar{R} = \gamma \oint_S z[\bar{i}\cos(n,\hat{x}) + \bar{k}(n,z)]\, dS \qquad (1)$$

unde : x, z — axele sistemului cartezian de referinţă ; $\bar{i}, \bar{k}$ — versorii lor ; dS — elementul de suprafaţă a corpului imersat ; $\bar{n}$ — versorul normalei la dS ; $(\widehat{n, x}), (\widehat{n, z})$, unghiuri ; $d\bar{R}$ — elementul forţei rezultante ce revine lui dS ; γ — greutatea specifică a fluidului. Aplicînd relaţiile Gauss-Ostrogradski rezultă pentru $\bar{R}$ formula :

$$\bar{R} = \bar{k}\gamma \int_V \frac{\partial z}{\partial z}\, dV = \bar{k}\gamma\, V \qquad (2)$$

deci modulul R al forţei rezultate $\bar{R}$ este :

$$R = \gamma V \qquad (3)$$

conform principiului enunţat. Principiul lui **A.** din statica fluidelor are aplicaţii în ingineria chimică în procesele de sedimentare, fluidizare, transport pneumatic etc.

Bibl. : Bratu, Em. A., *Operaţii şi utilaje în industria chimică*, vol. I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969 ; Fediaevski, C., Voitkunski, I. şi Fadeev., Y., *Mécanique des fluides*, Mir, Moskva, 1974.

ARIE DE TRANSFER, factor ce influenţează direct desfăşurarea transferului de moment, masă sau căldură între două faze diferite ca natură şi/sau proprietăţi. Cantitatea de proprietate, P, transferată (unde P este o caracteristică intensivă a substanţei, de exemplu temperatură) este dată de o relaţie de forma :

$$Q = K.\, A.\, \Delta P \qquad (1)$$

unde : K—un coeficient total de transport ; A—aria de transfer ; ΔP—diferenţa de proprietate P care provoacă şi întreţine fenomenul de transport. Un număr însemnat de aparate şi dispozitive sînt principial construite pentru a mări aria de transfer, avînd în vedere faptul că ceilalţi doi factori din relaţia (1) sînt limitaţi de obicei de natura şi proprietăţile substanţelor în contact, de restricţii de curgere etc. Folosirea schimbătoarelor de căldură multitubulare, a ţevilor de schimb termic cu aripioare, a grătarelor, umpluturilor, talerelor pentru curgerile bifazice, mărunţirea solidelor, atomizarea sînt numai cîteva exemple în acest sens. Măsurarea cu certitudine a **a. de t.** este uneori posibilă, şi anume atunci cînd cele două faze participante la transport sînt despărţite de un perete (cazul schimbătoarelor de căldură tubulare). În alte situaţii, **a. de t.** se apreciază numai aproximativ (cazurile de absorbţie gaz-lichid, de extracţie lichid-lichid, de reacţii catalitice în sisteme eterogene, de dizolvare a solidelor, de uscare etc.). Pe lîngă dificultatea de a aprecia exact mărimea ariei de transfer se menţionează că, în aceste cazuri, ea are o dinamică greu de evaluat (coalescenţă, divizare a porţiunilor mari de fluid, aglomerare etc.).

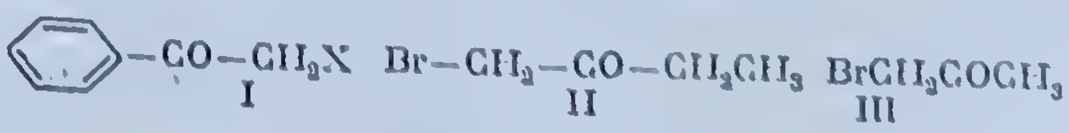
ARIL, Ar—, radical monovalent, obţinut dintr-o hidrocarbură aromatică prin îndepărtarea unui atom de hidrogen de la un atom de carbon din nucleul aromatic. Ex : C_6H_5- sau Ph- (fenil), $C_{10}H_7$- (naftil α ori β), anisil ($MeOC_6H_3$- *orto*, *meta* ori *para*).

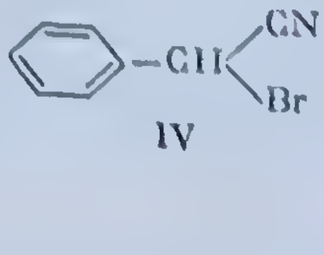
V. *şi Arene*

ARINE v. DEHIDROBENZEN.

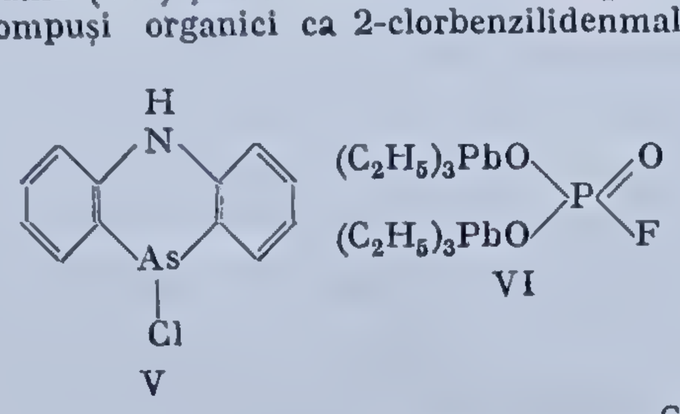
ARMĂ CHIMICĂ, mijloc de exterminare în masă, bazat pe acţiunea otrăvitoare a unor substanţe toxice. Folosirea **a. c.** are în vedere scoaterea din luptă a forţei vii prin efecte imediate asupra sănătăţii, acţiune asupra psihicului sau chiar distrugerea totală. **A.c.** poate fi utilizată prin bombardamente de artilerie sau aviaţie şi prin alte mijloace. În afară de acţiunea de distrugere, **a.c.** urmăreşte îngreunarea acţiunilor de luptă ale inamicului, obligîndu-l să folosească mijloace de protecţie şi să ia măsuri de dezinfectare (degazare). **A.c.** a fost folosită prima dată în 1915 de trupele germane şi de atunci a intrat în componenţa arsenalelor mai multor state ; în ciuda unor acorduri internaţionale de interzicere a folosirii sale, **a.c.** a fost perfecţionată continuu, adăugîndu-se noi substanţe toxice la lista celor utilizabile în scopuri militare. Fabricarea, manipularea şi păstrarea unor substanţe cu grad înalt de toxicitate ridică dificultăţi deosebite ; perfecţionări tehnologice recente au făcut posibilă obţinerea (formarea) compusului toxic, în timpul exploziei proiectilului sau bombei, din compuşi intermediari netoxici, mai uşor de fabricat, manipulat şi păstrat. Dintre numeroasele substanţe toxice cunoscute sînt folosite ca substanţe toxice de luptă (STL) un număr relativ restrîns, care manifestă proprietăţi fizice şi chimice satisfăcătoare din punct de vedere militar-tactic. Condiţiile şi proprietăţile tactice pe care trebuie să le îndeplinească substanţele chimice pentru a fi utilizabile ca STL sînt următoarele : a) toxicitate ridicată, cauzînd imediat moartea sau incapacitatea de acţiune ; b) acţiune toxică multilaterală (acţiune combinată asupra mai multor organe) ; c) acţiune rapidă şi ascunsă (perioadă de acţiune fără simptome) ; d) lipsa unor caracteristici organoleptice care să trădeze prezenţa (preferabil incolore şi fără miros) ; e) acţiune îndelungată asupra organismului ; f) volatilitatea potrivită cu cerinţele tactice (evaporare rapidă sau lentă, după necesităţi) ; g) persistenţă îndelungată sau scurtă la locul atacului, în funcţie de scopul tactic urmărit ; h) putere de penetraţie prin îmbrăcăminte, echipament de protecţie, piele ; i) dificultate de detectare şi identificare. Din punct de vedere tehnic, condiţiile cerute STL sînt : a) tehnologii simple de fabricaţie, din materii prime accesibile şi la preţ de cost scăzut ; b) stabilitate chimică faţă de aer, umiditate, căldură ; c) stabilitate la detonare (explozie) ; d) temperatură joasă de îngheţare (pentru lichide) ; e) capacitate de a forma aerosoli. În funcţie de proprietăţile fizice (starea de agregare) se disting STL gazoase, lichide şi solide. Deşi se foloseşte curent termenul de „gaze de luptă", denumirea este improprie, majoritatea STL fiind lichide şi solide. În funcţie de modul de acţiune STL se pot clasifica în : a) iritante (lacrimogene şi strănutătoare) ; b) sufocante ; c) vezicante (iritanţi ai pielii) ; d) toxice generale ; e) nervoparalitice ; f) psiho-chimice. Clasificarea tactico-militară a STL are în vedere caracterul acţiunii şi durata efectului. Astfel, în funcţie de caracterul acţiunii se deosebesc STL care acţionează distrugînd forţa vie (substanţe ca fosgenul, acidul cianhidric, compuşii fosfor-organici) şi STL care scot temporar din acţiune forţa vie (iperita, STL iritante, substanţele psihochimice). Există STL cu acţiune rapidă (imediată) şi cu acţiune lentă ; cele cu acţiune rapidă acţionează fără o perioadă ascunsă şi în decurs de cîteva minute îşi manifestă efectul (compuşii fosfor-organici, acidul cianhidric, substanţele iritante) ; cele cu acţiune lentă (cu perioadă ascunsă) îşi manifestă efectul cu întîrziere, abia după una sau mai multe ore de contact (fosgen, iperită, substanţe psihochimice). După durata acţiunii se disting STL cu acţiune de scurtă durată (substanţele volatile) şi STL cu acţiune de lungă durată (persistente).

—*STL iritante. Lacrimogene.* Principalele STL cu acţiune lacrimogenă sînt cloracetofenona, (I), X = Cl (*Sin.* O—Salz, CAP, CN), bromacetofenona, (I), X = Br, brombutanona, (II) ; bromacetona (III) (*Sin.* V-Gas, Martonite) ; cianura de brombenzil (IV) (*Sin* : CA, BBC, Camite).

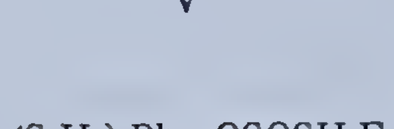


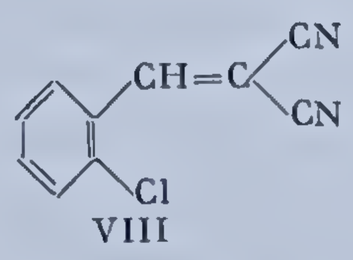


Strănutătoare. Dintre substanțele care manifestă proprietăți iritante asupra cavității nazale și gîtului prezintă interes ca STL combinațiile arsen- și plumb-organice. În această categorie intră compuși arsenorganici ca difenilclorarsina, $(C_6H_5)_2AsCl$ (*Sin.* Clark I, Blaukreutz, DA, Sternite), difenilcianarsina $(C_6H_5)_2As—CN$ (*Sin.* Clark II, Blaukreutz, Sternite), 10-cloro-10-dihidrofenarsazina (V) (*Sin.* Adamsit, DM, Azin), unii compuși plumborganici ca fluorofosfatul de bis(trietilplumb) (VI), (iritant la concentrație de 10^{-8}, insuportabil la concentrație de 10^{-6} mg/l), fluoracetatul de trietilplumb (VII) și alte săruri de trialchilplumb, precum și unii compuși organici ca 2-clorbenzilidenmalonodinitril (VIII).

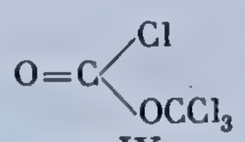

V

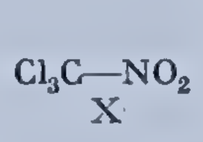
VI


VII

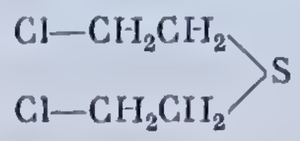

VIII

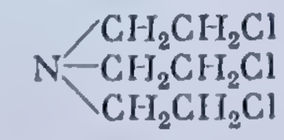
— *STL sufocante.* Prima STL sufocantă utilizată a fost clorul gazos (în primul război mondial), înlocuit încă în 1916 cu fosgen $COCl_2$ (*Sin.* Grünkreutz, D-Stoff, CG, Collongite) apoi cu difosgen (ester triclormetilic al acidului clorocarbonic, IX) (*Sin.* Perstoff, Grünkreutz, Superpalite, DP, Surpalite) și cloropicrină (Triclornitrometan, X) (*Sin.* Klop, Grünkreutz-1, PG-mixture, PS, Aquinite) sau trifluorura de clor, ClF_3.

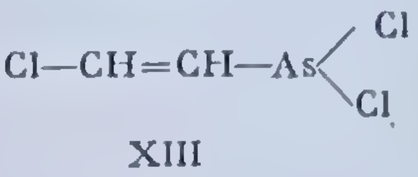

IX

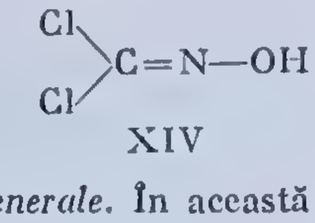

X

— *STL vezicante.* Acționează asupra pielii și provoacă vezicații și ulcerații grave. Prima substanță cu asemenea acțiune a fost iperita, folosită în 1917 de trupele germane. Iperita (*Sin.* Lost, Gelbkreutz, Senfgas, Mustard gas, Mustard, Yellow cross, Mustard H, Yperite) este 2,2′-diclordietiltioeter (XI). Acțiune asemănătoare au analogii fluoro- și bromosubstituiți, azotiperita (XII) (*Sin.* Stickstofflost C_6-Base, Nitrogen Mustard, TBA, HN—3), unele cloroarsine, ca: lewisita (2-clor-vinildiclorarsina, XIII), metildiclorarsina, CH_3AsCl_2, fenildiclorarsina, $C_6H_5AsCl_2$, compuși ca fosgenoxima (XIV) și derivații înrudiți chimic.


XI

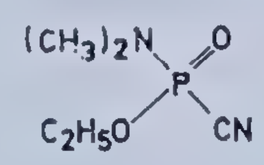

XII

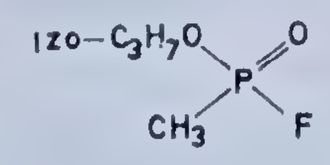

XIII

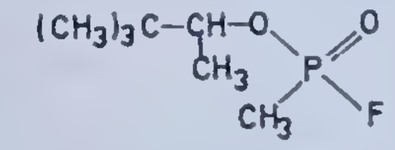

XIV

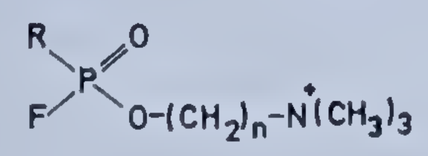
— *STL toxice generale.* În această categorie intră acidul cianhidric HCN (*Sin.* VN, AC, Forestite), tetraetilplumbul $Pb(C_2H_5)_4$ (*Sin.* TEL, BTA).

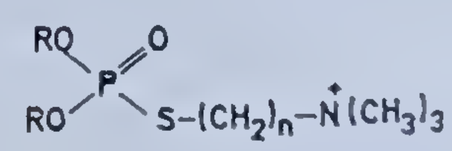
— *STL nervo-paralitice.* Sînt mai ales compuși fosfororganici, mai ales esteri ai acizilor fosforici. Dintre numeroasele combinații fosfororganice toxice au intrat în arsenalele unor state tabunul (XV) (N, N-dimetilamino-O-etilcianofosfat) (*Sin.* Trilon, T 83, Gelan, GA), sarinul (XVI) (O-isopropilmetilfluorofosfonat (*Sin.* Trilon 144, T 144, Trilon 46, T 46, GB) și somanul (XVII) (ester pinacolic al acidului metilfluorofosfonic (*Sin.* GD, Trilon). Așa-numitele „gaze V" din dotarea armatei americane, a căror toxicitate depășește de multe ori cea a tabunului și sarinului, sînt fosforilcoline și fosforiltiocoline, ca de exemplu XVIII și XIX.


XV

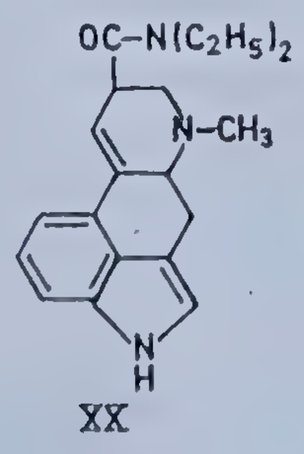

XVI

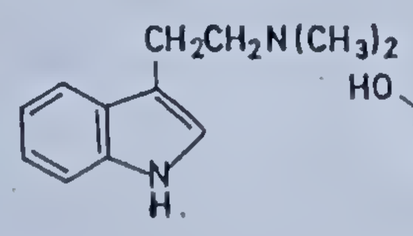

XVII

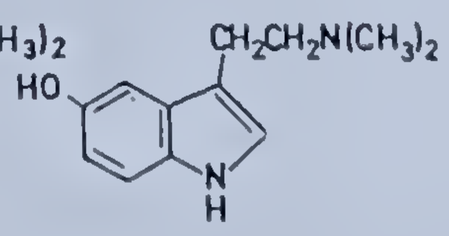

XVIII

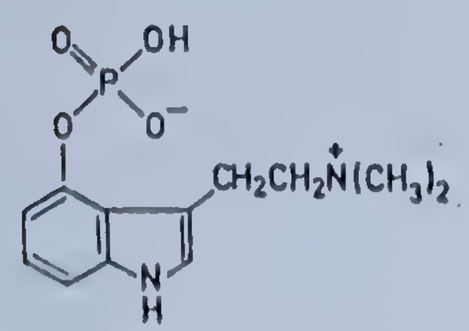

XIX

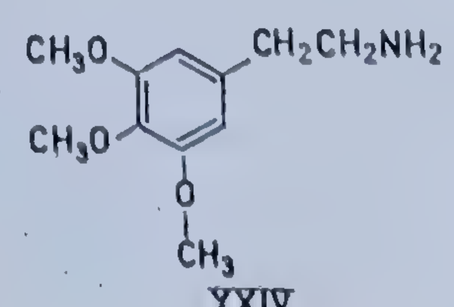
— *STL psiho-chimice.* Au acțiune asupra sistemului nervos, provocînd halucinații, stări euforice, paralizarea voinței. Printre acestea se numără LSD (dietilamida acidului lisergic) (XX), DMT (N, N-dimetiltriptamina) (XXI), psilocina (XXII) și psilocibina (XXIII), mescalina (XXIV) și alte substanțe.


XX


XXI


XXII


XXIII


XXIV

Cunoaşterea STI. este necesară pentru a se putea asigura mijloacele de protecţie necesare şi metodele de îndepărtare şi neutralizare (degazare).

Bibl.: Franke, S., *Lehrbuch der Militärchemie* (trad. din limba rusă), Izd. Himia, Moskva, 1073.

ARMĂTURI, dispozitive, aparate, instrumente ce asigură circulaţia, controlul, reglarea, măsurarea proprietăţilor, siguranţa în conducte, utilaje, instalaţii, maşini. Exemple de armături sînt: coturi, robinete, diafragme, flanşe, debitmetre, ventile de comandă, prize de presiune etc. Condiţiile ce trebuie îndeplinite de armături în general sînt:
1) să corespundă dimensional şi funcţional destinaţiei lor;
2) să prezinte o ridicată fiabilitate;
3) să poată fi depanate sau înlocuite cu uşurinţă;
4) să prezinte bune caracteristici de etanşare şi coroziune (materialul armăturii şi al utilajului pe care este montată să nu formeze o pilă electrică, ceea ce duce la corodarea rapidă a unuia din materialele în contact). Pierderile de presiune la trecerea fluidelor prin armături se calculează în două moduri:
1) atribuind fiecărei armături o lungime echivalentă de conductă (dată în număr de diametre de conductă) care prezintă aceeaşi cădere de presiune şi calculînd Δp cu ecuaţia lui Fanning:

$$\Delta p = \frac{\lambda}{d}\left[l + \sum_{i=1}^{r} n_i d\right] \rho \frac{w^2}{2} \qquad (1)$$

Tabelul 1

Lungimile echivalente ale rezistenţelor locale.

Tipul armăturii	n
Cot 45°	15
Cot 90° ($9{,}5 \leqslant d \leqslant 63{,}5$ mm)	30
Cot 90° ($76 \leqslant d \leqslant 152$ mm)	40
Cot 90° ($178 \leqslant d \leqslant 254$ mm)	50
Unghi 90°	60
Teu →	60
Teu ↑	90
Teu ↓	50
Cruce	60—300
Ventil	10—15
Robinet	7
Vană complet deschisă	200—300
Contoare rotative	

2) caracterizînd fiecare armătură cu un coeficient de rezistenţă hidraulică, ξ, obţinut experimental şi adăugînd la ecuaţia lui Fanning un nou termen:

$$\Delta p = \left[\frac{\lambda l}{d} + \sum_{i=1}^{r} \xi_i\right] \rho \frac{w^2}{2} \qquad (2)$$

În care: Δp — căderea de presiune totală pe traseu; λ — coeficient de frecare care caracterizează curgerea prin con-

Tabelul 2

Coeficienţi de rezistenţă hidrodinamică locală pentru diferite tipuri de armături

Conducte curbe. R: raza de curbură; d: diametrul conductei.
α: unghiul ramurilor adiacente ale conductei

R / d	conducte	netede		conducte cu asperităţi
	$\alpha = 45°$	$\alpha = 60°$	$\alpha = 90°$	$\alpha = 90°$
1	0,14	0,19	0,21	0,51
4	0,08	0,10	0,11	0,23
10	0,07	0,07	0,11	0,20

Ventile:

Normal	Tip Rhei	Tip Kosva	Fără schimbare de direcţie
2,0—5	2—2,7	1,4—2,5	0,44—0,80

Îngustare de secţiune: A_2/A_1: raportul ariilor de curgere

0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0,47	0,43	0,39	0,34	0,30	0,26	0,21	0,16	0,08

Lărgire bruscă de secţiune: A_1/A_2: raportul ariilor de curgere

0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0,81	0,64	0,47	0,30	0,25	0,16	0,09	0,04	0,01

ducte liniare (corelat cu Re); Re — criteriul Reynolds; l — lungimea liniară a conductei; d — diametrul conductei (constant pe lungimea l); n_i — numărul de diametre de conductă care prezintă aceeaşi cădere de presiune cu armătura i; ρ — densitatea fluidului; w — viteza fluidului în conductă; ξ_i — coeficient de rezistenţă hidraulică al armăturii i. Pentru cîteva tipuri uzuale de armături, tabelele 1, 2 conţin valorile lui n, respectiv ξ.

Bibl.: Bratu, Em. A., *Operaţii şi utilaje în industria chimică*, vol. I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969.

ARN (ACID RIBONUCLEIC) v. NUCLEOTIDE ŞI NUCLEOZIDE.

AROMATICITATE, ansamblu de proprietăţi legate de stabilitatea deosebită a anumitor compuşi (formal nesaturaţi) faţă de acţiunea agenţilor fizici (căldură, radiaţii) ori chimici (oxidanţi) şi a preferinţei pentru reacţii de substituţie în locul reacţiilor de adiţie, adică reducerea caracterului nesaturat şi manifestarea unei aparente saturări.

Istoric. Încă înainte de naşterea teoriei structurii chimice se constatase că unele grupe de atomi (fenil, benzoil) sînt puternic legate între ele şi apar în numeroase produse cu miros aromat: toluenul (din balsamul de tolu), benzaldehida (din uleiul de migdale), salicilatul de metil, anetolul (din uleiul de anis), vanilina (din vanilie) etc. Asemenea substanţe aveau un raport mai ridicat între procentul de carbon şi cel hidrogen decît celelalte substanţe organice cum erau acizii, hidroxiacizii sau alcoolii, cunoscuţi pînă atunci şi izolaţi din grăsimi (*aloifi*=gras). În primul tratat de chimie organică, scris de Kekulé în 1861, compuşii organici sînt de aceea clasificaţi în două mari grupe: alifatici (a căror structură era în bună parte înţeleasă atunci) şi „aromatici", cu structură încă nedescifrată. În anii ce au urmat, cîteva idei geniale ale lui Kekulé (tetravalenţa carbonului, lanţuri ciclice de atomi de carbon, formula benzenului) au ridicat primul colţ al vălului de mister ce învăluia compuşii aromatici. Formula propusă de Erlenmayer pentru naftalină, clarificarea izomeriei benzenilor polisubstituiţi şi alte descoperiri de la finele secolului trecut au făcut ca treptat denumirea de „aromatic" să nu mai însemne în chimie decît ansamblul înrudirilor structurale şi ale proprietăţilor fizico-chimice cu cele ale benzenului şi derivaţilor săi.

Marele succes al teoriei structurii chimice de a explica întreaga chimie organică pe baze unitare a dus imediat la înflorirea industriei coloranţilor şi a medicamentelor pe baza gudroanelor de cărbuni. Primele informaţii experimentale şi studiile ulterioare (care au conturat noţiunile de caracter aromatic, compuşi aromatici şi a.) au fost efectuate pe benzen (1) şi derivaţi ai benzenului (v. *Benzen*). În afara observaţiilor privind comportarea chimică s-a mai stabilit că din punct de vedere structural hidrocarburile aromatice sînt ciclopoliene conjugate, plane, cu lungimea legăturilor carbon-carbon egală sau fără alternanţe pronunţate şi intermediară între simpla şi dubla legătură. În plus, există un anumit număr de electroni π care după regula lui E. Hückel trebuie să fie $4n + 2$, unde n este un număr întreg, care poate lua valori începînd cu 0.

Regula lui Hückel. Un atom de carbon hibridizat trigonal sp^2 formează trei legături σ, avînd unghiul de valenţă 120°, rămînîndu-i un orbital p monoelectronic, orientat perpendicular pe planul legăturilor σ. Întrepătrunderea acestui orbital p cu un alt orbital p identic, de la un atom de carbon vecin, determină formarea unei legături π. Un sistem conjugat este constituit dintr-o serie de atomi de carbon hibridizaţi sp^2 legaţi prin legătură σ şi cu orbitalii p orientaţi perpendicular pe planul sistemului conjugat, electronii din aceşti orbitali putîndu-se mişca liber pe întregul sistem. Această delocalizare determină o energie de conjugare care lipseşte la sistemele cu electroni π localizaţi şi care se degajă la formarea sistemelor aromatice, stabilizîndu-le. Deschiderea ciclurilor aromatice trebuie să compenseze această energie de conjugare, cu un aport de energie din exterior. Benzenul are încă un factor favorabil, lipsa completă a vreunei tensiuni sterice, dat fiind că geometria lui de hexagon regulat plan cu unghiul legăturilor de 120° corespunde exact unghiului de valenţă al hibridizării sp^2.

Fiind prototipul aromaticităţii, cei şase electroni π ai benzenului („sextetul aromatic") pot fi simbolizaţi mai simplu decît prin reunirea celor două structuri Kekulé aflate în rezonanţă şi anume printr-un cerc. În acest fel se exprimă egalitatea riguroasă a lungimilor legăturilor carbon-carbon din benzen. Delocalizarea electronilor în nucleul benzenic creează un curent de inel pus în evidenţă în spectrele de RMN şi care este o caracteristică a sistemelor aromatice. Conform metodei LCAO-MO a lui Hückel se poate calcula energia orbitalilor moleculari π în unităţi β pentru sistemele de 3—10 atomi de carbon legaţi prin legături σ. Valori β negative înseamnă degajarea de energie la formarea legăturii ceea ce înseamnă că orbitalul este liant (de legătură). Nivelele de energie cu valori pozitive aparţin orbitalilor antilianţi (de antilegătură) deoarece se reduce cîştigul de energie prin delocalizare. La valori $\beta = 0$ orbitalul este neliant (de nelegătură) deoarece nu afectează energia electronilor π. Completarea orbitalilor se face conform principiului de excluziune al lui Pauli. Energia totală a sistemului de electroni π este suma energiilor orbitalilor ocupaţi înmulţită cu numărul de electroni din fiecare orbital. La benzen, care are şase electroni π corespunzînd condiţiei $4n + 2$ (unde $n = 1$), toţi electronii π pot fi plasaţi în orbitali de legătură şi sînt imperecheaţi. Interesant este cazul moleculelor cu $4n+1$ electroni π delocalizaţi, în care este inclus radicalul ciclopentadienil, care are un electron neimperecheat într-un orbital de legătură. Acceptarea încă a unui electron se face tot în orbitalul de legătură ajungînd la sistemul $4n+2$ al anionului ciclopentadienil (2) remarcabil de stabil şi cu proprietăţi aromatice. Pentru el se pot scrie cinci formule de rezonanţă avînd sarcina negativă la oricare atom de carbon.

În sistemul cu $4n + 3$ electroni π ai radicalului cicloheptatrienil, există un electron neimperecheat într-un orbital de antilegătură. Prin pierderea acestuia se formează cationul de tropiliu (3), avînd $4n + 2$ electroni π delocalizaţi şi manifestînd de asemenea proprietăţi aromatice.

Aceleaşi observaţii sînt valabile şi pentru cationul ciclopropenil (4) care corespund sistemului avînd iniţial $4n+3$ electroni π ($n = 0$) şi care, pierzînd un electron, rămîne cu doi electroni π, adică $4n + 2$, unde $n = 0$. Tensiunea de ciclu este compensată de energia de delocalizare (de rezonanţă).

În figură se arată sinoptic nivelele de energie în carbociclii $(CH)_n$ şi modul cum aceştia pot dobîndi caracter aromatic cînd nu satisfac regula lui Hückel, cîştigînd sau pierzînd unul ori doi electroni π.

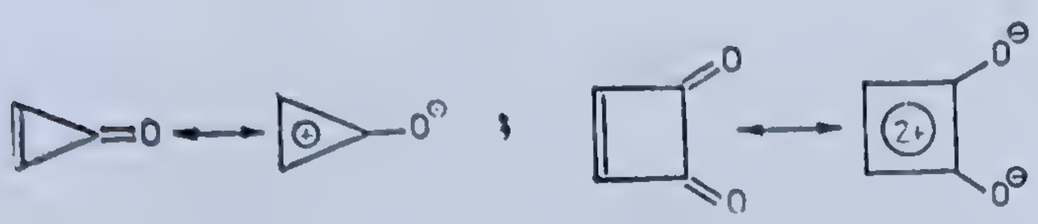
Periodicitatea aromaticităţii (cu perioada 4 ilustrată în figură) aminteşte de periodicitatea elementelor (cu perioada 8, ilustrată de începutul Tabelului Periodic). În ultimul caz, realizarea unei pături electronice complete atomice prin completarea orbitalilor p cu electroni are loc la gazele rare. Elementele cu 1 sau 2 electroni în plus (metalele alcaline, respectiv alcalino-pămîntoase) dobîndesc o pătură completă, pierzînd aceşti electroni şi dînd cationi, în timp ce elementele cu 1 sau 2 electroni în minus (halogenii, respectiv chalcogenii) devin anioni, cîştigînd aceşti electroni. La sistemele aromatice, pătura electronică completă moleculară se realizează la compuşii aromatici neutri care satisfac regula lui Hückel ($4n + 2$ electroni π) precum şi la cationii şi anionii care dobîndesc o pătură electronică completă prin pierdere ori cîştig de electroni.

Un alt mod de a dobîndi parţial caracter aromatic este prin deplasarea electronilor π din duble legături exociclice, mai ales cînd efectul electronic al atomilor exociclici concordă cu sensul deplasării. Astfel sînt: ciclopropenona, cu $m = 3$, ciclobutendiona şi dimetilenciclobutena cu $m = 4$, fulvena cu $m = 5$ (ultimele două substanţe sînt izomere cu benze-

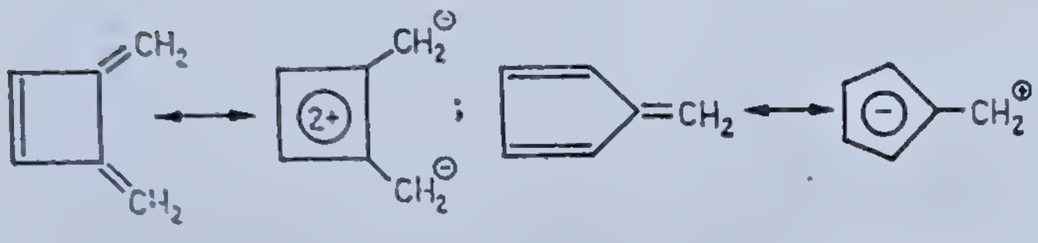
Periodicitatea aromaticităţii explicată prin nivelele energetice şi ocuparea lor cu electroni într-un carbociclu $(CH)_m$.

Energie unităţi β	m = 3	m = 4	m = 5	m = 6	m = 7	m = 8	m = 9	m = 10
−2β		—	— —	—	— —	—	— —	—
−β	— ↑			— —		— —	— —	— —
0	↑	↑ ↑			— ↑	↑ ↑	— —	
β			↑↓ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
2β	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓
Număr de electroni π	4n+3	4n	4n+1	4n+2	4n+3	4n	4n+1	4n+2
	n = 0	n = 1				n = 2		
COMPUŞI AROMATICI Dication		2⊕				2+		
Cation	4			2	1	3		6
Neutru								
Anion							⊖	
Dianion		2⊖				2−		
Cu legături duble	=O	O, O			OH, O, H_2	O	O, O	
exociclice		CH_2, CH_2	CH_2					

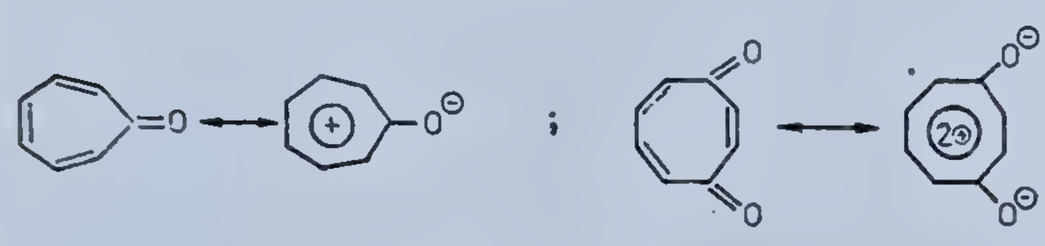
nul), tropona cu $m = 7$ și ciclooctatriendiona cu $m = 8$, arătate în figură.



ciclopropenonă ciclobutendionă

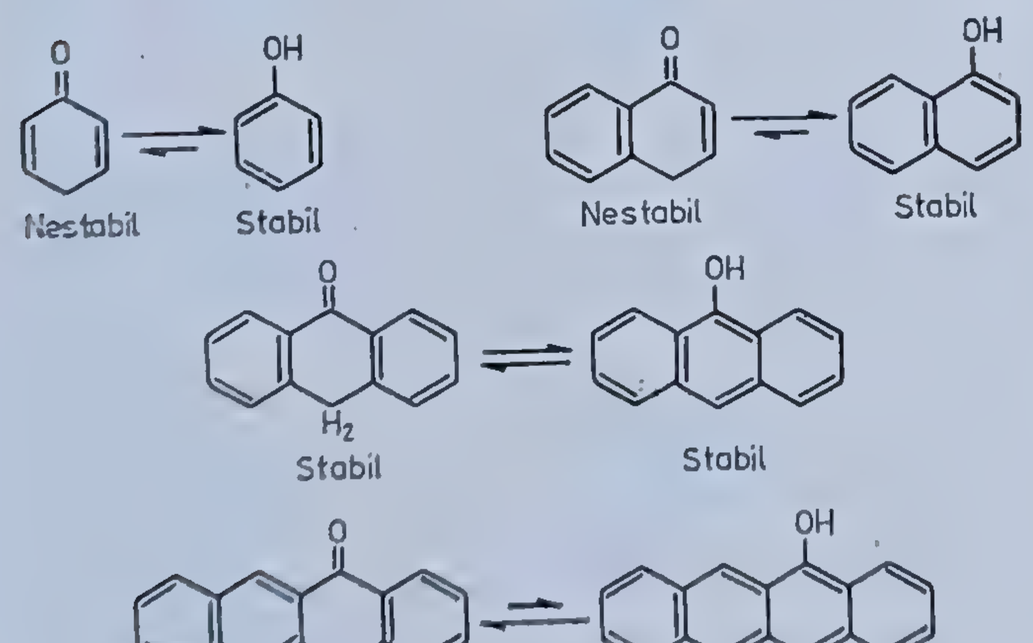


dimetilenciclobutenă fulvenă

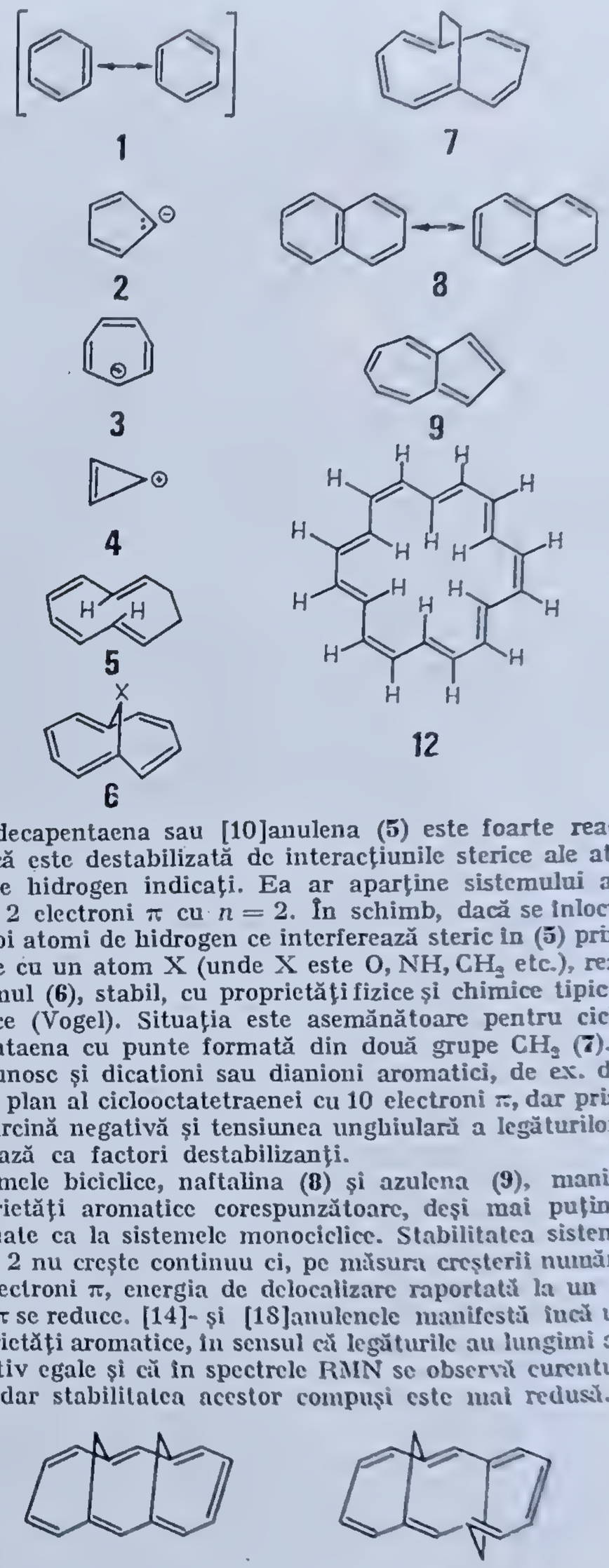


troponă ciclooctatriendionă

Interesante sînt echilibrele tautomere fenol-ciclohexadienonă în seria acenilor; la benzen și naftalină echilibrul favorizează net fenolul și naftolul; la antracen cei doi tautomeri au stabilități comparabile; la acenii superiori sînt mai stabile formele cetonice. Competiția pentru electronii π ai carbonilor comuni la sistemele condensate liniar face ca în cazul compușilor policiclici să fie favorizată energetic prezența mai multor sisteme aromatice locale, în locul unei delocalizări totale dar conflictuale.



Hidrocarburile ciclice conjugate continuu avînd m atomi de carbon și $m/2$ duble legături (m fiind un număr cu soț) au primit denumirea de [m]anulene. Benzenul este [6]anulena și are caracter aromatic, satisfăcînd regula lui Hückel. Ciclobutadiena, adică [4]anulena, precum și ciclooctatetraena, adică [8]anulena, nu satisfac regula lui Hückel și sînt antiaromatice; ciclobutadiena este de aceea nestabilă, iar ciclooctatetraena adoptă o geometrie „coroană", cu dublele legături necoplanare, întrerupîndu-se astfel conjugarea (întrepătrunderea orbitalilor p).



Ciclodecapentaena sau [10]anulena (**5**) este foarte reactivă fiindcă este destabilizată de interacțiunile sterice ale atomilor de hidrogen indicați. Ea ar aparține sistemului avînd $4n + 2$ electroni π cu $n = 2$. În schimb, dacă se înlocuiesc cei doi atomi de hidrogen ce interferează steric în (**5**) printr-o punte cu un atom X (unde X este O, NH, CH_2 etc.), rezultă sistemul (**6**), stabil, cu proprietăți fizice și chimice tipic aromatice (Vogel). Situația este asemănătoare pentru ciclodecapentaena cu punte formată din două grupe CH_2 (**7**).

Se cunosc și dicationi sau dianioni aromatici, de ex. dianionul plan al ciclooctatetraenei cu 10 electroni π, dar prisosul de sarcină negativă și tensiunea unghiulară a legăturilor acționează ca factori destabilizanți.

Sistemele biciclice, naftalina (**8**) și azulena (**9**), manifestă proprietăți aromatice corespunzătoare, deși mai puțin accentuate ca la sistemele monociclice. Stabilitatea sistemelor $4n + 2$ nu crește continuu ci, pe măsura creșterii numărului de electroni π, energia de delocalizare raportată la un electron π se reduce. [14]- și [18]anulenele manifestă încă unele proprietăți aromatice, în sensul că legăturile au lungimi aproximativ egale și că în spectrele RMN se observă curentul de inel, dar stabilitatea acestor compuși este mai redusă.

10 11

La [14]anulenele cu două punți, doar izomerul *sin* (**10**) este aromatic, putînd adopta o geometrie ce permite conjugarea; izomerul *anti* (**11**) este deformat geometric, de aceea nu este stabil. Pe măsură ce ciclurile devin mai mari, se prevede că acest efect duce la reducerea aromaticității și că la [m]anulenele hückeliene, cu $m > 30$, cea mai stabilă configurație va fi cea nearomatică, cu legături simple și duble alternante. Caracterul aromatic se mai menține încă la sistemele policiclice cu 18 și 22 electroni π. [18]Anulena [**12**] prezintă un spectru ^1H—RMN remarcabil deoarece curentul de ciclu aromatic indus de cîmpul magnetic exterior dezecra-

neazâ puternic cei 12 protoni exociclici (deplasarea lor chimică este $\delta = 9{,}3$, la cîmp chiar mai jos decît protonii benzenici) şi ecranează cei 6 protoni din interiorul ciclului (deplasarea lor chimică este $\delta = -3{,}0$, la cîmp mai înalt decît protonii tetrametilsilanului).

Sisteme aromatice heterociclice. Conform principiului de excluziune formulat de Pauli, un orbital poate găzdui maximum doi electroni. Ca atare, un atom cu hibridizare sp^2 dintr-un ciclu aromatic poate avea în orbitalul p nehibridizat 2, 1 sau 0 electroni. Rezultă că atomii ce fac parte dintr-un ciclu aromatic pot fi clasificaţi în trei tipuri $\ddot{X}$, $\dot{Y}$, sau, respectiv, Z, după numărul electronilor π din orbitalul nehibridizat.

Discutînd doar elementele din prima perioadă mică a Sistemului Periodic, se obţin atomii prezentaţi în tabel; electronii π din orbitalul nehibridizat sînt cei trecuţi deasupra simbolului elementului. Combinarea unor asemenea atomi astfel ca să se satisfacă regula lui Hückel duce la totalitatea sistemelor aromatice monociclice cunoscute. În tabel, elementele sînt indicate prin numărul grupei din Sistemul Periodic, dat fiind că elementele din această perioadă aparţin doar grupelor principale, indicaţiile a şi b se referă la absenţa, respectiv prezenţa unor alte grupe R ataşate la perechea de electroni hibridizaţi sp^2. Pînă acum s-au discutat doar substanţele aromatice rezultate din combinarea atomilor de tip *4b*. Aşa cum se poate vedea din tabel, există numeroase alte posibilităţi de formare a unor configuraţii electronice aromatice, corespunzătoare regulei $4n + 2$ a lui Hückel, implicîndu-se alte feluri de atomi decît carbonul (heteroatomi).

Tipul	Grupa 3	Grupa 4		Grupa 5		Grupa 5
	b	a	b	a	b	a
$\ddot{X}$			$-\ddot{\underset{\vert}{\underset{R}{C}}}-$	$-\ddot{N}^--$	$-\ddot{\underset{\vert}{\underset{R}{N}}}-$	$-\ddot{O}-$
$\dot{Y}$	$-\dot{\underset{\vert}{\underset{R}{B}}}^--$	$-\dot{C}^-_{\ddot{}}-$	$-\dot{\underset{\vert}{\underset{R}{C}}}-$	$-\dot{N}-$	$-\dot{\underset{\vert}{\underset{R}{N}}}^+-$	$-\dot{O}^+-$
Z	$-\underset{\vert}{\underset{R}{B}}-$	$-\ddot{C}-$	$-\overset{+}{\underset{\vert}{\underset{R}{C}}}-$	$-\ddot{N}^+-$		

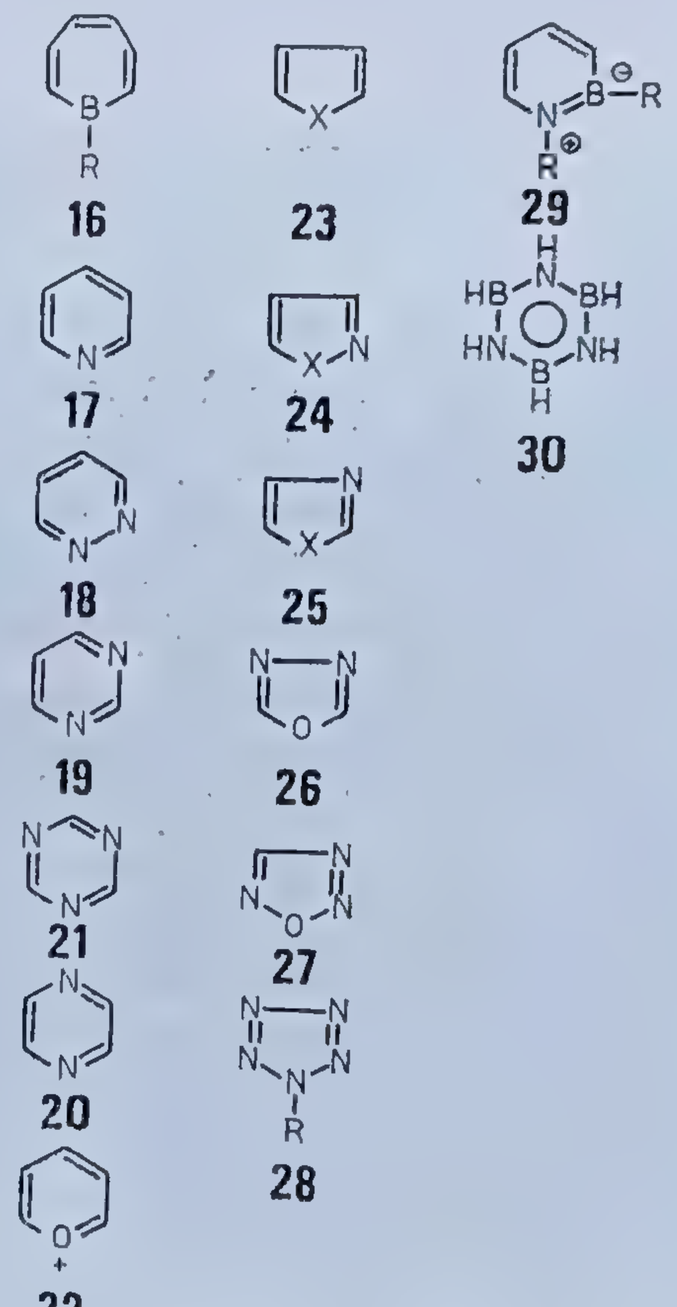
În locul unei perechi de atomi de carbon dublu legaţi —Ẏ—Ẏ— dintr-un sistem aromatic se poate substitui un heteroatom —Ẍ—, care contribuie cu electronii săi neparticipanţi. Rezultă astfel heterocicli π-excedentari (numărul de electroni π este mai mare decît al atomilor din ciclu) ca de ex. furan (**13**) ori pirol (**14**). Asemănător este şi tiofenul (**15**), implicînd un atom dintr-o perioadă mai înaltă a Tabelului Periodic.

13 14 15

Firește că includerea dubletului de electroni neparticipanţi ai heteroatomului în sistemul de electroni delocalizaţi modifică proprietăţile heteroatomului; de ex. azotul din pirol nu mai are proprietăţi bazice. Dacă se blochează (de ex. cu acizi tari) perechea de electroni neparticipanţi, atunci se pierde caracterul aromatic, producîndu-se polimerizarea furanului ori a pirolului. Heterocicli π-excedentari se substituie electrofil mai rapid decît benzenul.

O altă posibilitate este includerea în compuşii aromatici a unor heteroatomi de tip Z, cu orbital vacant. Astfel derivă borepina (**16**) de la benzen. Pînă în prezent se cunosc puţini derivaţi ai borepinei.

În fine, a treia posibilitate este înlocuirea unuia sau mai multor atomi de carbon Ẏ din compuşii aromatici, cu heteroatomi de tip Ẏ. Înlocuind o grupă CH din benzen cu un heteroatom Ẏ de azot se obţine piridina (**17**); încă un heteroatom de azot duce la cele trei diazine [piridazina (**18**), pirimidina (**19**), sau pirazina (**20**)]; cu trei atomi de azot există trei

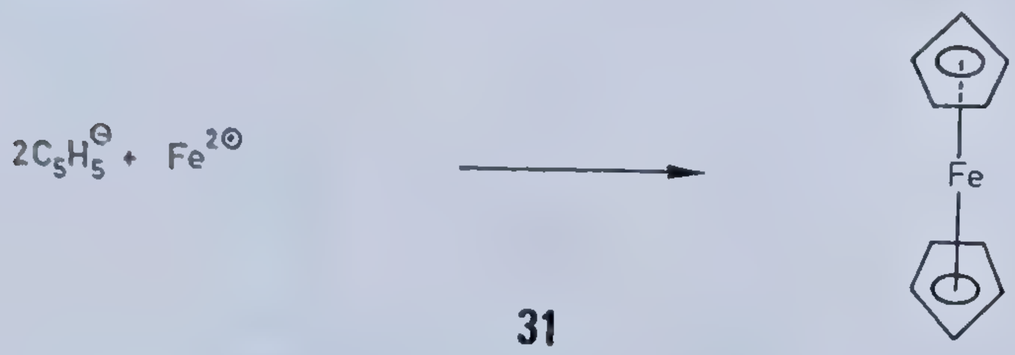


triazine izomere, din care *sim*-triazina (**21**) are numeroase aplicaţii; înlocuind o grupă CH din benzen cu un heteroatom Y de oxigen, rezultă cationul aromatic de piriliu (**22**). Atît a doua cît şi a treia posibilitate (aşa cum este aplicată mai sus cu înlocuirea carbonului prin elemente mai electronegative) duc la micşorarea densităţii de electroni π în ciclul aromatic, rezultînd heterocicli π-deficitari (**16**—**22**), care se substituie electrofil mai greu decît benzenul, dar care în unele cazuri pot suferi substituţii nucleofile.

În fine, se pot combina între ele aceste trei posibilităţi, rezultînd o multitudine de situaţii intermediare; de ex. combinînd atomi X electronodonori cu atomi Y electronoacceptori se face o trecere gradată de la heterocicli π-excedentari (**23**) (de ex. **13**—**15**) la heterocicli π-deficitari. Astfel, substituind o grupă CH din (**23**) printr-un atom de azot se obţin doi azoli izomeri (**24**) şi (**25**), (de ex. cu X = O, oxazol (**25**) şi izoxazol (**24**)), foarte asemănători cu benzenul ca reactivitate; continuînd asemenea înlocuiri se obţin ca exemple 1,3,4-oxadiazolul (**26**), 1,2,3,5-oxatriazolul (**27**), şi chiar pentazolul (**28**), cu un atom de azot de tip X ca în pirol şi 4 atomi de azot de tip Y.

Caracterul puternic electronodeficitar al pentazolilor îi face nestabili, dar compensînd cu radicali R electronodonori acest deficit de electroni, s-au putut obține pentazoli stabili (Huisgen). Înlocuirea unei perechi de atomi C—C prin alți doi atomi de tip Y, de ex. —B—N— duce la „borazano"-derivați de ex. (29), (M.J.S.Dewar, 1962), iar înlocuirea asemănătoare a tuturor atomilor de carbon duce la borazină, „benzenul anorganic" (30).

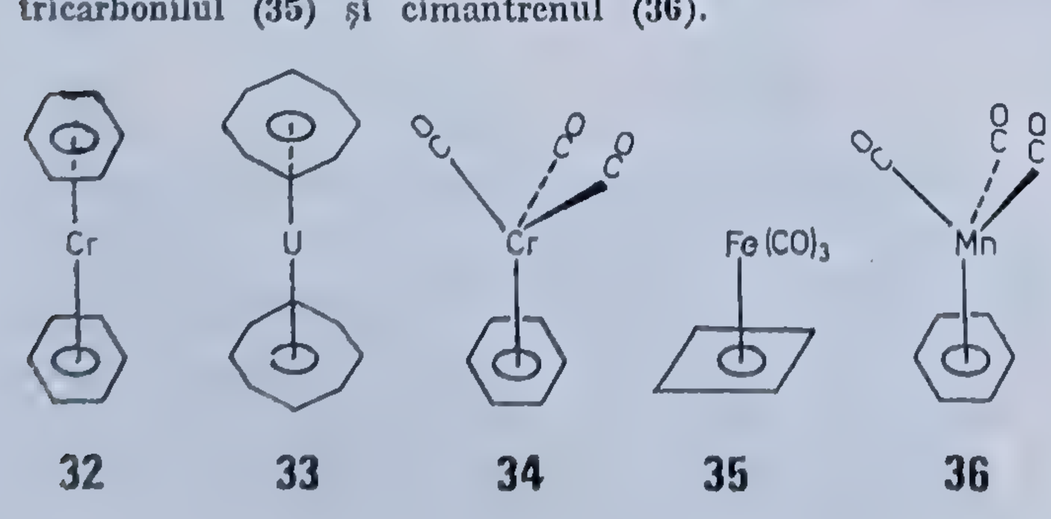
Complecși aromatici ai metalelor (metaloceni). Cei $4n+2$ electroni π ai sistemelor aromatice pot complexa în totalitate cu atomi ai metalelor, ducînd la substanțe cu o remarcabilă stabilitate. Istoricește, primul complex descoperit din această serie este ferocenul (31) (Pauson, 1952) obținut din clorură feroasă și săruri de ciclopentadieniliu.



31

Cei $2\times6=12$ electroni π ai celor două resturi ciclopentadienice completează configurația electronică a ionului feros ($3d^4 \rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^{10}4s^34p^6$), introducînd 6 electroni în pătura $3d$ și alți 6 în pătura $4p$ și realizînd astfel o configurație electronică asemănătoare cu a gazului rar kripton. Ferocenul este un compus cristalizat, antrenabil cu vapori, nedescompus termic nici la 500°, stabil față de apă, alcalii și acizi și substituibil prin reacții electrofile ca benzenul (v. *Ferocen*). Analiza cu raze X arată că inelele ciclopentadienilice au structură plană de poligoane paralele regulate, formînd un „sandwich" cu atomul de fier între ele. Structuri sandwich analoage au complexul izoelectronic dintre două molecule de benzen și un atom neutru de crom, dibenzencromul (32) (v. *Dibenzencrom*), preparat de E. O. Fischer (1955), sau complexul uraniului(IV) cu două molecule de dianion al ciclooctatetraenei, uranocenul (33) (Streitwieser, 1968).

Se cunosc numeroși metaloceni formați cu alte metale (Mn, Ni, Ti, V, Co) sau alți compuși aromatici carbo- și heterociclici, precum și complecși semisandwich, posedînd alături de inelul aromatic grupe nitrozo, fosfinice ori carbonilice, de ex. benzen-crom-tricarbonilul (34), ciclobutadien-fier-tricarbonilul (35) și cimantrenul (36).

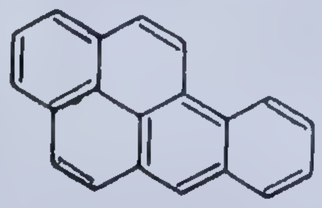


32 33 34 35 36

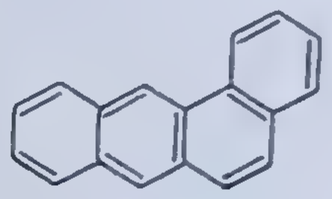
A. În chimie și biologie. Această multitudine de posibilități care a putut fi sistematizată prin metode bazate pe teoria grafurilor explică de ce dintre cele aproximativ 7 milioane de substanțe chimice caracterizate pînă acum, peste trei sferturi au caracter aromatic (se știe că 90% din compușii chimici descriși sînt organici; interesant este faptul că atît natura, cît și chimiștii prepară mai ușor substanțe aromatice decît alifatice). În celula vie, acizii nucleici care sînt baza vieții și dirijează sinteza proteinelor au drept constituent baze purinice și pirimidinice, cu caracter pronunțat aromatic, iar unii aminoacizi importanți din compoziția proteinelor au grupe aromatice carbocicilice sau heterocicilice. Industria chimică a coloranților este exclusiv „aromatică", iar cea a fibrelor sintetice, a medicamentelor, a antidăunătorilor etc. este în mare măsură bazată pe compuși cu caracter aromatic. Cererea de materii prime aromatice depășește mult resursele naturale (extracția selectivă a fracțiilor aromatice din țiței prin procedee care perfecționează metoda Edeleanu); nici gudronul de la cocsificarea cărbunilor nu este suficient, astfel încît se recurge la aromatizarea unor fracții petroliere (v. *Aromatizare, Reformare*).

Faptul că gudroanele obținute la cocsificarea cărbunilor sînt compuse în special din compuși aromatici carbo- și heterociclici nu este întîmplător. Grafitul, cea mai stabilă formă a carbonului elementar, poate fi considerat ca o uriașă moleculă plană aromatică condensată. În procesul de formare al cărbunilor rămîn zone încă incomplet condensate, care, la încălzire, se desprind sub formă de molecule aromatice mai mici.

O atenție deosebită a căpătat observația că unele hidrocarburi aromatice provoacă cancer la animale și la om. Cele mai cunoscute sînt benzo[a]pirenul (37) și benzo[a]antracenul (38), dar chiar benzenul este un cancerigen cert. Faptul



37



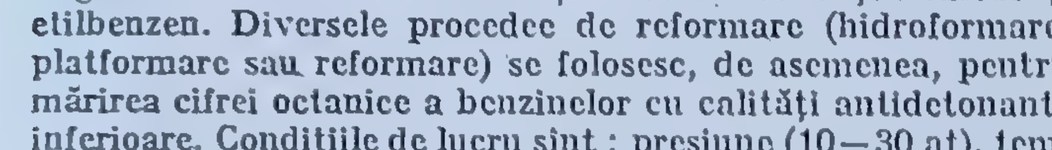
38

că aceste hidrocarburi se găsesc în fumul de țigară și în gazele de eșapament se datorează stabilității termice și ușurinței de formare a compușilor aromatici. Se presupune că mărirea alarmantă a incidenței cancerului este direct legată de poluarea chimică prin acești compuși aromatici dăunători. Grupele aromatice, cum este fenilul, au un puternic efect de stabilizare a moleculelor, datorită energiei lor de delocalizare și a prezenței orbitalilor π capabili să se conjuge cu orbitalii atomilor de care sînt legate aceste grupe. Astfel, în timp ce cationii de alchildiazoniu $R—N_2^+$ se descompun instantaneu, chiar la temperaturi scăzute, sărurile de aril-diazoniu sînt izolabile, cristalizate și se descompun doar la încălzire. Datorită marii diferențe de comportare, unele clase înrudite de compuși alifatici și aromatici au primit chiar nume diferite (ex. alcooli și fenoli), înainte ca teoria structurii să arate înrudirea dintre ele (alcoolii nu dau săruri cu alcaliile, în timp ce fenolii dau, stabilizînd anionii fenoxidici față de hidroliză). În timp ce radicalii liberi alchil sînt neizolabili datorită reactivității lor, radicalii triarilmetilici, diarilaminilici sau aroxilici sînt stabili în soluție și uneori și în stare cristalizată. În mod asemănător, sărurile de trialchiloxoniu R_3O^+ sînt descompuse ușor de apă, sau de căldură, dar cele de triariloxoniu sînt stabile în apă, iar termic se descompun doar la temperaturi de peste 200°. Nu se cunosc derivați PR_5 decît cu grupe R aromatice. Stabilitatea excepțională a coloranților azoici aromatici $ArN{=}NAr$, mult folosiți în practică, contrastează cu descompunerea ușoară a azoderivaților alifatici $RN{=}NR$, utilizați de aceea ca surse de radicali reactivi inițiatori de polimerizare.

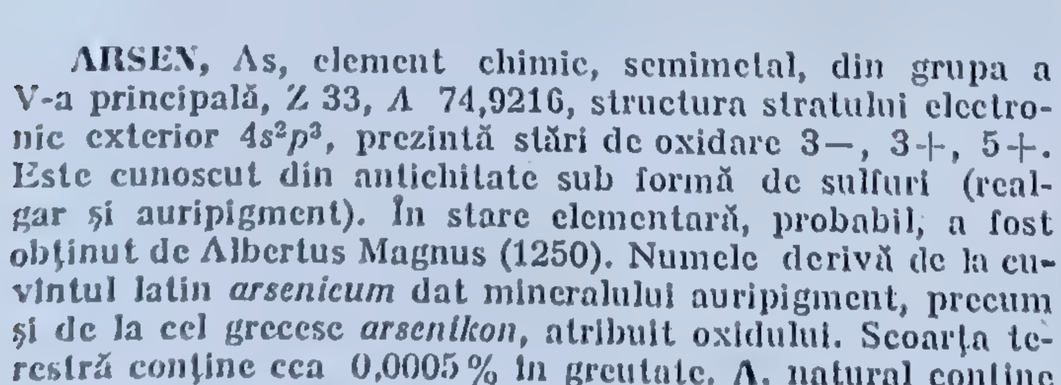
S-a discutat în ultima perioadă și „aromaticitatea tridimensională" în unele combinații deficitare în electroni (boranicum este dianionul dodecaboranului $B_{12}H_{12}^{2-}$, carborani neutri $C_2B_{10}H_{12}$, sau cationi organici cu structură polieclrică analoagă boranilor). Asemenea combinații au într-adevăr pături electronice complete, au stabilități excepționale și dau unele reacții amintind de tendința compușilor aromatici de a reveni la starea aromatică prin substituție în defavoarea adiției.

V. și *Benzen, Izomerie de valență*
Bibl.: Nenițescu, C. D., *Chimia organică*, ed. 8, Ed. Didactică și Pedagogică, 1980.

AROMATIZARE, transformare pe care o poate suferi un sistem chimic, în urma căruia se formează un nucleu aromatic. **A.** este forța motoare a unui mare număr de reacții, întrucît pe această cale se pune în libertate energia de conjugare aromatică. Un exemplu este disproporționarea ireversibilă a ciclohexenei, în contact cu un catalizator de platină:



A. ciclurilor hexaatomice se poate realiza ușor prin încălzire cu sulf sau seleniu.



O importanță practică deosebită o are **a.** fracțiunilor petroliere, prin dehidrogenarea sau dehidroizomerizarea naftenelor și dehidrociclizarea parafinelor. Astfel, din fracțiunile bogate în ciclohexan se obține benzen, din cele bogate în metilciclohexan și *n*-heptan se obține toluen, iar din cele bogate în dimetilciclohexani și *n*-octan se obțin xileni și etilbenzen. Diversele procedee de reformare (hidroformare, platformare sau reformare) se folosesc, de asemenea, pentru mărirea cifrei octanice a benzinelor cu calități antidetonante inferioare. Condițiile de lucru sînt: presiune (10—30 at), temperatură (480—510°C), catalizatori (Pt/Al_2O_3, $Pt—Re/Al_2O_3$), de obicei pe suport (după o fază de hidrofinare pentru îndepărtarea combinațiilor sulfurate care otrăvesc catalizatorii).

V. și *Arene, Benzină, Hidrocarburi aromatice, Naftene, Reformare*

ARSEN, As, element chimic, semimetal, din grupa a V-a principală, *Z* 33, *A* 74,9216, structura stratului electronic exterior $4s^2p^3$, prezintă stări de oxidare 3—, 3+, 5+. Este cunoscut din antichitate sub formă de sulfuri (realgar și auripigment). În stare elementară, probabil, a fost obținut de Albertus Magnus (1250). Numele derivă de la cuvîntul latin *arsenicum* dat mineralului auripigment, precum și de la cel grecesc *arsenikon*, atribuit oxidului. Scoarța terestră conține cca 0,0005% în greutate. **A.** natural conține un singur izotop stabil ^{75}As, dar au fost obținuți pe cale artificială izotopii radioactivi ^{73}As ($t_{1/2}$ 76 d), ^{74}As ($t_{1/2}$ 17,5 d) și ^{76}As ($t_{1/2}$ 26,8 h). În stare nativă nu se întîlnește decît extrem de rar. Apare în natură mai ales sub formă de sulfuri și sulfoarseniuri, uneori (mult mai rar) ca arseniați și arseniți. Se cunosc peste 120 minerale cu arsen, dar cele mai răspîndite sînt *arsenopirita* ($FeAsS$), *realgarul* (As_4S_4), *auripigmentul* (As_2S_3) și *lellingita* ($FeAs_2$). Aceste minerale conțin uneori și mici cantități de cobalt, bismut, argint. Prin oxidarea unor arseniuri de fier s-a format *scorodită* ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) și alți arseniați de fier hidratați. Apare frecvent în minereuri polimetalice, însoțind aurul, cuprul, argintul, sub forma unor minerale ca *tennantit* ($3\,Cu_2S \cdot As_2S_3$), *enargit* ($3\,Cu_2S \cdot As_2S_5$), sau *proustit* ($3Ag_2S \cdot As_2S_3$). În majoritatea cazurilor zăcămintele cu conținut de arsen își au originea în magmele acide. Există asemenea zăcăminte în U.R.S.S., S.U.A. (Goldhill), Suedia (Bulliden), Mexic (Meteuala și Chihuahua), Japonia, Bolivia, Congo și în alte țări.

Metode de obținere. Materia primă folosită pentru obținerea **a.** este oxidul As_2O_3, care se formează prin prăjirea oxidantă a minereurilor de **a.**, a minereurilor polimetalice de polisulfuri, ce conțin **a.** ca impuritate. Oxidul de **a.** volatilizat este captat și folosit pentru obținerea combinațiilor sale, mai rar pentru obținerea **a.** metalic, produs și utilizat în cantități mici ca atare. Pulberea obținută ca produs secundar la prăjirea polisulfurilor, care conține pînă la 30% As, se amestecă cu o cantitate mică de pirită, FeS_2, sau blendă, PbS, și se prăjește în cuptoare cu flacără. Gazele se trec prin camere de condensare, unde se reține As_2O_3 cu o puritate de 90—95%; o purificare suplimentară se poate realiza prin distilare. Prin reducerea As_2O_3 cu cărbune de lemn sau cocs la 650—700°C se obține foarte ușor **a.** elementar. Alte metode se bazează pe descompunerea termică a mineralelor cu conținut de **a.**, cum este arsenopirita, la 650°C, cînd **a.** volatilizat se depune pe pereții reci ai recipientului colector:

$$4\,FeAsS = 4\,FeS + As_4$$

Purificarea se realizează printr-o serie de sublimări sau prin distilare în mediu reducător de carbon sau hidrogen. *Întrebuințări în tehnică.* **A.** metalic se folosește, în cantități mici, ca adaos la unele aliaje de cupru sau plumb, în proporție de 0,25—1,6%, pentru a mări tensiunea superficială a plumbului topit. Unele aliaje tipografice și de antifricțiune conțin As. Combinațiile **a.** au întrebuințări mai largi. Oxidul As_2O_3 se folosește pentru decolorarea sticlei, conservarea pieilor și blănurilor și ca materie primă pentru alți compuși de **a.** Un arsenit de cupru (verde de Schweinfurt) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3\,Cu(AsO_2)_2$, arsenații de sodiu și de calciu se folosesc ca insecticide. Unii compuși ai **a.** au aplicație în medicină și stomatologie.

Proprietăți fizice și chimice. **A.** apare sub forma mai multor modificații alotropice, cu proprietăți diferite. Cel mai stabil este **a.** *metalic sau cenușiu* (forma α-As), care cristalizează în rețea romboedrică cu parametrii $a = 4{,}123$ Å și $\alpha = 54°6'$, d 5,72 (20°C). Apare sub forma unei mase cristaline cu aspect metalic, sfărîmicios. O altă varietate, **a.** *galben*, se obține prin condensarea rapidă, cu azot lichid, a vaporilor de **a.** și conține molecule As_4. Este moale ca ceara (se aseamănă cu fosforul alb) și cristalizează în sistemul cubic, d 1,97. Sub acțiunea luminii și la încălzire trece în **a.** cenușiu. Se mai cunosc varietățile alotropice β-As d 4,73, γ-As d 4,97 și δ-As d 5,1, care trec la 270°C în α-As (cenușiu). **A.** se evaporă (sublimează) la 615°C fără topire; în tub închis sub presiune de 36 at p.t. 817°C. Căldura de topire 88,5 kcal/mol, căldura de sublimare 102 kcal/mol, căldura specifică 0,078 (18°C) 0,0822 (0—100°C) cal/g·grad. Coeficientul de dilatare termică liniară la 40°C este de $5{,}6 \times 10^{-6}$. Temperatura caracteristică 224°C. **A.** metalic (α-As), spre deosebire de celelalte forme alotropice, are conductibilitate electrică (cca 4% din conductibilitatea electrică a argintului); rezistența specifică 33,3 μΩ·cm (20°C). Este diamagnetic, susceptibilitatea magnetică atomică $-5{,}5 \times 10^{-6}$. Duritatea **a.** metalic în scara Mohs 3,5; duritatea Brinell 147 kg/mm². **A.** este mai electropozitiv decît hidrogenul, are potențialul normal de +0,3 V. **A.** cenușiu are reactivitate chimică moderată. La aer se oxidează superficial, iar încălzit în aer se oxidează ușor la As_2O_3. Acidul azotic și apa regală îl oxidează la acid arsenic, H_3AsO_4. Topit cu alcalii formează hidrogen arseniat, AsH_3 și arseniți alcalini, de ex. $KAsO_2$. Se combină direct cu halogenii și sulful. Prin topire cu metale formează arseniuri.

Identificarea arsenului se realizează prin transformarea compușilor săi în hidrogen arseniat, AsH_3, prin reducere cu zinc în mediu acid (procedeul Marsh). Trecînd AsH_3 gazos într-un tub de sticlă încălzit în curent de hidrogen (pentru evitarea oxidării) se depune o oglindă de **a.**, caracteristică, solubilă în soluție alcalină de hipoclorit de sodiu (deosebire de oglinda de stibiu). În analiza sistematică a mineralelor, după solubi-

lizare, se precipită în mediu acid cu hidrogen sulfurat, ca amestec de sulfuri As_2S_3 și As_2S_5, împreună cu metalele din grupa analitică a H_2S. Sulfurile de As, Sb și Sn se trec în tiosăruri solubile, iar prin acidulare se depune As_2S_5. Cu amestec $HCl+KClO_3$ (sau $NH_4OH+H_2O_2$) se oxidează la H_3AsO_4 și se precipită cu $MgCl_2+NH_4Cl$, în mediu amoniacal, sub formă de $MgNH_4AsO_4\cdot 6H_2O$. Ionul AsO_4^{3-}, în mediu acid, se poate precipita ca paramolibdat de amoniu, sub formă de arsenomolibdat de amoniu $(NH_4)_3AsMo_{12}O_{40}\cdot 6H_2O$ galben. Gravimetric, se determină ca piroarseniat de magneziu, $Mg_2As_2O_7$, prin calcinarea precipitatului $MgNH_4AsO_4\cdot 6H_2O$ sub formă de As_2O_5. As(III) se poate determina volumetric prin titrare cu iod (în soluție neutră), bromat de potasiu (în soluție clorhidrică, cu metiloranj ca indicator, pînă la decolorare). Pentru cantități mici de **a.** se utilizează dozarea fotocolorimetrică.

Proprietăți fiziologice, toxicitate. **A.** metalic nu este toxic, dar toate combinațiile sale solubile în apă sau care se pot solubiliza în sucul gastric sînt foarte toxice. Deosebit de periculos este hidrogenul arseniat, care este gazos. Mînuirea compușilor **a.** cere măsuri speciale de precauție și protecție. Otrăvirile cu **a.** se manifestă prin dureri abdominale, vomă, diaree, scăderea tensiunii arteriale și blocarea sistemului nervos. Primul ajutor constă în spălături stomacale și ingerarea de antidoturi interne: soluție apoasă de sulfură de sodiu și magneziu sau dimercaptopropanol (BAL) $HS-CH_2-CH(SH)-CH_2OH$, care este cel mai eficace antidot.

Combinații. **A.** formează compuși covalenți, în treptele de oxidare −3, +3 și + 5. Gradul de oxidare −3 se manifestă în hidrogenul arseniat și în arseniurile derivate de la acesta. Grade de oxidare pozitive apar în compușii oxigenați, halogenuri, sulfuri.

—*Hidrogenul arseniat*, AsH_3, gaz incolor, cu slab miros de usturoi, p.f. −62,4°C (760 mm Hg), p.t. −113,5°C, *d* 2,7 în raport cu aerul, căldura de formare ΔH^0_{298} + 41 kcal/mol. Se formează prin acțiunea apei asupra arseniurii de sodiu, Na_3As, sau de calciu, Ca_3As_2; impur, se obține prin dizolvarea aliajelor As-Zn sau As-Fe în acizi. Se cunosc și hidruri de arsen polinucleare, As_2H_4 (gaz), $(As_2H)_x$ (solid, amorf, roșu, polimer), $(AsH)_x$ (solid, brun, polimer). Hidrogenul arseniat se descompune ușor la 500°C, depunînd arsen metalic lucios (în atmosferă inertă). Este extrem de toxic. Doza limită admisă în aer este de 0,0003 mg/l. Otrăvirile cu AsH_3 produc hemoliză și blocarea sistemului nervos și a organelor respiratorii. Otrăvirile cu AsH_3 sînt de obicei foarte grele, mortale. Sin. *arsină, hidrură de* **a.**

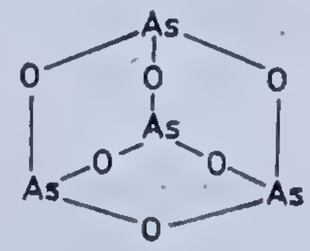
—*Arseniuri.* Combinații binare ale **a.** cu metalele, sînt substanțe solide, cu aspect metalic, cristalizate de obicei în rețele de tip NaCl, pirită ($FeAs_2$, $CoAs_2$, $PtAs_2$) sau nichelină (NiAs, CrAs), cu puncte de topire ridicate, densitate mare, insolubile. Se cunosc arseniuri care formal derivă de la hidrogenul arseniat, AsH_3 (K_3As, Na_3As, Cu_3As_2, Ca_3As_2, Mg_3As_2), de la hidrura ipotetică AsH ($ZnAs_2$, $CdAs_2$) și arseniuri de compoziție MnAs, CoAs, NiAs, Fe_3As_2, Co_3As_2, $NiAs_2$, Co_2As_2, Ni_2As_2. Arseniurile metalelor alcaline se descompun ușor în apă, degajînd AsH_3; cele ale metalelor alcalinopămîntoase reacționează lent cu apa, dar ușor cu acizii diluați. Prin oxidare trec în arseniți și arseniați. Arseniurile metalelor tranziționale, cu mici excepții, sînt rezistente la apă și acizi. Se descompun între 400 — 800°C. Se obțin prin reacția exotermică dintre elemente sau prin precipitarea ionilor metalici din soluție cu H_3As.

—*Halogenurile* **a.** se pot obține prin reacția directă dintre **a.** și halogen. Se cunosc fluoruri în ambele trepte de oxidare: AsF_5 gaz incolor, p.t. −80°C, p.f. −53°C, *d* 7,71 g/l; AsF_3, lichid incolor, p.t. −13°C, p.f. 63°C, *d* 2,64 g/cm³, căldura de formare ΔH^0_{298} −226,8 kcal/mol (lichid). Dintre cloruri se poate izola numai $AsCl_3$, lichid incolor, p.t. −18°C, p.f. 130°C, *d* 2,163 g/cm³, căldura de formare ΔH^0_{298} −80,2 kcal/mol (lichid); pentaclorura, $AsCl_5$, este nestabilă peste −50°C, poate fi obținută numai la temperatura de −105°C. Bromuri și ioduri se cunosc numai în treapta de oxidare +3: $AsBr_3$, solid incolor, p.t. 33°C, p.f. 221°C, *d* 3,54 g/cm³, căldura de formare −46,61 kcal/mol (solid) și AsI_3, solid roșu, p.t. 141°C, p.f. 403°C, *d* 4,39 g/cm³, căldura de formare −13,7 kcal/mol (solid). A fost descrisă și o tetraiodură de diarsen (tetraiododiarsină), solid roșu închis, p.t. 136°C (cu descompunere). Halogenurile **a.** sînt ușor hidrolizabile, formează aducți ca $AsF_3\cdot 3NH_3$, $AsCl_3\cdot 4NH_3$, $AsF_3\cdot SCl_4$ și reacționează ușor cu combinațiile care conțin hidrogen mobil. Singura halogenură importantă este $AsCl_3$, care se prepară prin reacția:

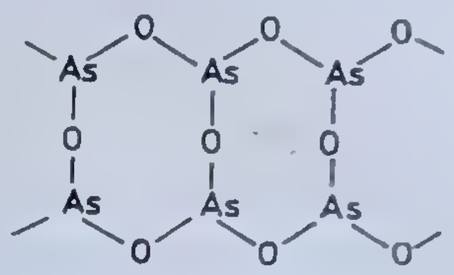
$$As_2O_3 + 6\ NaCl + 3\ H_2SO_4 = 2\ AsCl_3 + 3\ Na_2SO_4 + 3\ H_2O$$

Este foarte toxică și la concentrația de vapori de 0,1 mg/l în aer irită puternic căile respiratorii, iar în stare lichidă provoacă arsuri grave pe piele.

—*Oxizii arsenului.* **A.** formează doi oxizi: trioxid de arsen (As_2O_3) și pentaoxid de arsen $(As_2O_5)_n$. În natură As_2O_3 apare sub forma mineralelor *arsenolit* și *claudetit*. Arsenolitul este format din molecule As_4O_6 ($n = 2$) cu structură



As_4O_6



$(As_2O_3)_x$

urotropinică și formează cristale cubice, *d* 3,865. Claudetitul este polimer $(As_2O_3)_x$ și formează cristale monoclinice *d* 4,15. As_4O_6 este volatil. În fază de vapori conține molecule As_4O_6 pînă la 1 800°C, iar la temperaturi mai mari molecule monomere As_2O_3. Prin condensarea vaporilor la temperaturi peste 310°C se formează $(As_2O_3)_x$ sticlos, iar la temperaturi mai joase, As_2O_3 cristalin. Acesta din urmă este puțin solubil în apă (1,2 g la 100 g apă la 0°C, 2,1g la 25°C și 6,0 g la 75°C). Este compus amfoter, formînd arseniți cu alcaliile și halogenurile de arsen ($AsCl_3$, $AsBr_3$) cu acizii halogenhidrici. Trioxidul de **a.** se formează prin oxidarea **a.** metalic cu aer. $(As_2O_5)_n$ este o masă amorfă, *d* 4,086, căldura de formare ΔH^0_{298} −218,6 kcal/mol. La 315°C se descompune în As_2O_3 și oxigen. Este ușor solubil în apă (150 g în 100 g apă la 16°C), formînd acidul arsenic H_3AsO_4. Nu se cunoaște precis gradul de polimerizare.

—*Acid arsenic*, H_3AsO_4, substanță albă cristalină, triprotic, de tărie medie, cu constantele de disociere 6×10^{-3}, 2×10^{-7} și 3×10^{-12} la 25°C. În mediu acid, acidul arsenic are proprietăți oxidante. Se obține prin oxidarea **a.** sau a trioxidului de **a.** cu acid azotic:

$$As_2O_3 + 2\ HNO_3 + 2\ H_2O = 2\ H_3AsO_4 + N_2O_3$$

sau $$3\ As + 5\ HNO_3 + 2\ H_2O = 3\ H_3AsO_4 + 5\ NO.$$

Formează săruri în toate cele trei trepte de neutralizare, de ex.: NaH_2AsO_4, Na_2HAsO_4, și Na_3AsO_4. Sin. *acid ortoarsenic*.

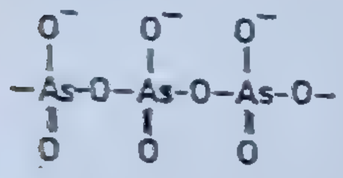
—*Arseniați*, săruri ale acidului arsenic; se aseamănă din punct de vedere chimic cu fosfații. În apă sînt solubili dihidrogenarseniații, $M^IH_2AsO_4$, iar dintre cei di- și trisubstituiți numai arseniații de amoniu și ai metalelor alcaline. Ortoarseniații alcalini se obțin prin dizolvarea oxidului As_2O_5 în alcalii. Sînt toxici și se folosesc drept insecticide. Arseniații de calciu $Ca_3(AsO_4)_2$ și $Ca_3(AsO_4)_2\cdot CaO$, puțin solubili în apă (0,25—0,75 g în 100 g apă), solubili în acizi clorhidric și azotic, rezultă prin tratarea laptelui de var cu soluția rezultată prin oxidarea cu aer a arsenitului de sodiu, sau prin oxidarea As_2O_3 cu acid azotic. Se obține sub formă de suspensie, utilizată în agricultură. Arseniatul de sodiu, $Na_3AsO_4\cdot 12\ H_2O$, este cristalin, *d* 1,76, solubil în apă (26 g sare la 100

g apă, la 20°C, p.t. 85,5°C, dizolvîndu-se în propria apă de cristalizare. Se cunosc cristalohidrați cu 8, 4, 3 molecule de apă, care se depun din soluții alcaline concentrate. Soluțiile apoase de Na_3AsO_4 au reacție alcalină și absorb dioxid de carbon din aer. Monohidrogenarsenatul de sodiu $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ se dizolvă în apă (200 g sare în 100 g apă la 20°C) și se deshidratează la încălzire, trecînd în metaarsenat $(NaAsO_3)_x$ cu p.t. 615°C. Arsenații de sodiu se obțin prin dizolvarea As_2O_3 în alcalii sau prin oxidarea $NaAsO_2$ cu aer. Toți sînt toxici. Se folosesc pentru antiseptizarea lemnului. Se cunosc și *piroarsenați*, $M^I_2As_2O_7$ și *metaarsenați ciclici*, ai căror acizi nu pot fi obținuți în stare liberă. Se formează în trepte, la deshidratarea $NaH_2AsO_4 \cdot H_2O$:

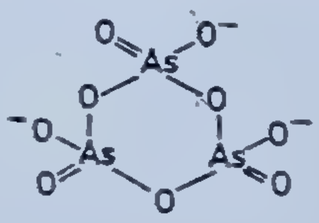
$$NaH_2AsO_4 \cdot H_2O \rightarrow NaH_2AsO_4 \rightarrow Na_2H_2As_2O_7 \rightarrow$$

$$\rightarrow Na_3H_2As_3O_{10} \rightarrow (NaAsO_3)_x.$$

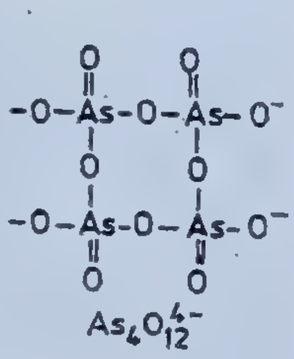
Metaarsenatul de sodiu este probabil polimer, iar cel de potasiu, preparat în mod analog, este un trimer ciclic care conține anionul $As_3O_9^{3-}$; s-a obținut și sarea de taliu a unui metaarsenat tetramer, care conține anionul ciclic $As_4O_{12}^{4-}$.



$(AsO_3^-)_x$



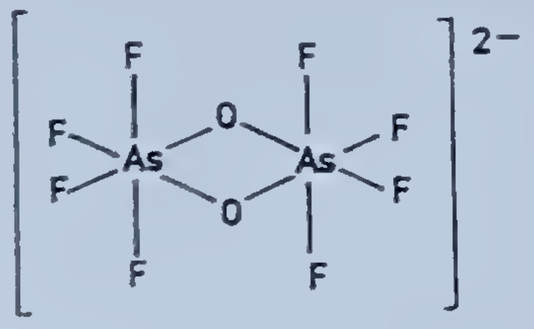
$As_3O_9^{3-}$



$As_4O_{12}^{4-}$

În soluție apoasă, metaarsenații ciclici hidrolizează cu formarea unor hidrogenarsenați mononucleari, $HAsO_4^{2-}$ și $H_2AsO_4^-$.

— *Fluoroarsenați.* Se cunosc fluoroarsenați de tipul $M^I_2[As_2F_8O_2]$, în care a. este coordinat octaedric, iar dimerul se formează prin punți de oxigen, rezultînd cicluri As_2O_2 :



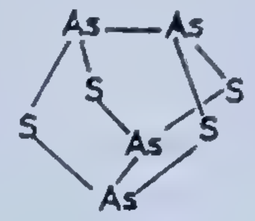
— *Acid arsenios*, $As(OH)_3$, H_3AsO_3, liber în stare pură nu a putut fi izolat, însă prin dizolvarea As_4O_6 în apă rezultă o soluție cu caracter acid. Este amfolit și are caracter reducător față de clor, brom, HNO_3 etc. Sub acțiunea hidrogenului în stare născîndă și a amalgamului de sodiu, se reduce la AsH_3. Prin neutralizare cu baze, formează săruri denumite arseniți.

— *Arseniți.* Săruri ale acidului arsenios. Se dizolvă în apă numai arseniții alcalini și de amoniu. Se obțin prin dizolvarea As_2O_3 în carbonați alcalini, de ex. :

$$As_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2\ NaAsO_2 + CO_2$$

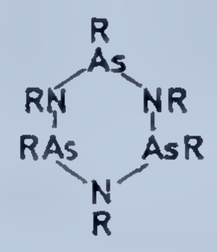
Sînt foarte toxici. Arsenitul de sodiu, $NaAsO_2$, este o pulbere albă, solubilă în apă (156 g sare în 100 g apă la 25°C). Arsenitul de calciu, $Ca(AsO_2)_2$, este mai greu solubil și se obține prin tratarea As_2O_3 cu lapte de var.

— *Sulfurile arsenului.* Se cunosc patru compuși cu sulf : AsS (As_4S_4), As_4S_6, As_4S_7 și As_4S_{10}. Monosulfura de a. este un mineral natural (*realgar*) și conține de fapt molecule As_4S_4. Are culoare roșie, d 3,5—3,6, cristalizează în rețea monoclinică $a = 9{,}27$, $b = 13{,}50$, $c = 6{,}56$ Å, $\beta = 106°37'$, p.t. 320°C, p.f. 565°. Trisulfura de a., As_4S_6 (mineralul auripigment), apare în culori de la galben-pal la galben aurliu. Formează rețele monoclinice $a = 11{,}46$, $b = 9{,}56$, $c = 4{,}21$ Å, $\beta = 90°$, p.t. 310°C, p.f. 707°C, căldura de formare $\Delta H^0_{298} = -35$ kcal/mol. Pentasulfura de a., $(As_2S_5)_2$, galbenă se descompune la 500°C în arsen și sulf. A fost mai puțin studiată. Se cunoaște și o sulfură As_4S_7 cu structură policiclică.

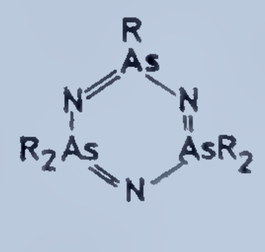


As_4S_4

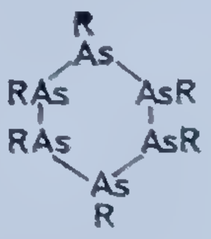
— *Compuși arsen-organici.* A. formează derivați organici, care pot conține de la 1 la 6 legături arsen-carbon, derivînd de la As(III) sau As(V). Compuși total substituiți (homoleptici) sînt arsinele terțiare AsR_3, cationii de arsoniu $[AsR_4]^+$, pentaorganoarsoranii, AsR_5 și hexaarilarsenații $[AsR_6]^-$. Există unele dovezi despre existența unui cation $[AsR_2]^+$. Alte clase importante de compuși As-organici sînt : arsinele primare, $RAsH_2$, arsinele secundare, R_2AsH, organohalogenurile de a. trivalent (halogenoarsine), R_nAsX_{3-n} ($n = 1, 2$) și pentavalent (halogenoarsorani), R_nAsX_{5-n} ($n = 1, 2, 3, 4$), acizii arsonoși, $RAs(OH)_2$, arsinoși, $R_2As—OH$, arsonici, $RAs(O)(OH)_2$, arsinici, $R_2As(O)OH$, esterii, anhidridele și amidele acestor acizi, tioanalogii acizilor organoarsenici și derivaților lor, aminoarsinele, $RAs(NR'_2)_2$ și $R_2As(NR'_2)_2$, organoarsazanii ciclici, $(RAsNR')_n$ ($n = 2, 3$), organoarsazenele ciclice $(R_2AsN)_n$ ($n = 3, 4$) și compușii cu legături arsen-arsen : diarsine, $R_2As—AsR_2$, ciclopoliarsine, $(RAs)_n$ ($n = 5, 6$), precum și numeroase heterocicluri cu arsen ca heteroatom. Cîteva exemple sînt ilustrate de formulele următoare :



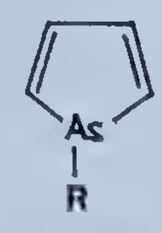
Arsazani



Arsazene



Ciclohexaarsine



Arsoli

Arsenine

Arsabenzen

Chiar numai simpla enumerare ilustrează marea varietate de compuși arsen-organici. Compușii As-organici au fost primele combinații element-organice cunoscute. În 1760, Cadet a obținut, prin încălzirea As_2O_3 cu acetat de potasiu, un lichid cu miros respingător, care conținea cacodil, $(CH_3)_2As—As(CH_3)_2$, și oxid de cacodil, $(CH_3)_2As—O—As(CH_3)_2$. Arsinele primare și secundare, de tipul metilarsinei, CH_3AsH_2, și dimetilarsinei, $(CH_3)_2AsH$, sînt substanțe nestabile : la încălzire se descompun, iar la aer se oxidează ușor trecînd în derivați oxigenați. Arsinele terțiare, AsR_3, se numără printre compușii arsen-organici cei mai importanți, datorită utili-

zării lor ca liganzi în chimia coordonativă. Se prepară din triclorură de a. și reactivi organomagnezieni sau litiu-organici :

$$2AsCl_3 + 3\ MgR_2 \rightarrow 2AsR_3 + 3\ MgCl_2$$

$$AsCl_3 + 3\ LiR \rightarrow AsR_3 + 3\ LiCl$$

Se pot folosi, de asemenea, reactivi zinc-organici, mercur-organici sau aluminiu-organici. Arsinele terțiare aromatice se obțin printr-o reacție de tip Wurtz-Fittig, prin acțiunea sodiului metalic asupra derivaților halogenați aromatici și a triclorurii de arsen :

$$3ArHal + AsCl_3 + 6\ Na \longrightarrow Ar_3As + 3\ NaCl + 3\ NaHal$$

Bazicitatea arsinelor crește de la cele primare la cele secundare și terțiare, fiind mai mică decît cea a aminelor și fosfinelor (arsinele primare sînt atît de puțin bazice încît nu formează săruri ; cele secundare dau naștere unor săruri, care însă pierd ușor hidrogen prin autoxidare, trecînd în halogenoarsine :

$$[R_2AsH_3]\,Hal \xrightarrow[-H_2O]{+1/2O_2} R_2AsHal$$

Sărurile de tetralchil(aril)arsoniu, $[AsR_4)^+ X^-$, se formează prin reacția dintre arsine terțiare și halogenuri de alchil. Arsoranii, AsR_5 (de ex. $R = C_6H_5$), se obțin prin tratarea halogenurilor de tetraarilarsoniu cu fenillitiu. Halogenurile arsen(III)-organice se formează în reacții de redistribuție între AsR_3 și $AsCl_3$, prin tratarea $AsCl_3$ cu deficit de reactivi plumb-organici, mercur-organici, sau prin arsenierea directă a unor hidrocarburi aromatice, la încălzire :

$$C_6H_6 + AsCl_3 \rightarrow C_6H_5AsCl_2 + HCl$$

Halogenurile As(V)-organice se prepară prin clorurarea derivaților organici ai arsenului (III) :

$$RAsCl_2 + Cl_2 \rightarrow RAsCl_4$$

$$R_2AsCl + Cl_2 \rightarrow R_2AsCl_3$$

au prin adiția halogenurilor la arsine terțiare :

$$R_3As + Cl_2 \rightarrow R_3AsCl_2$$

Acizii arsonoși și arsinoși se formează (ca săruri) prin hidroliza halogenurilor corespunzătoare. Acizii aromatici ai arsenului(V) se formează din arseniți și săruri de arildiazoniu :

$$Na_3AsO_3 + R{-}N_2^+X^- \rightarrow RAsO(ONa)_2 + NaX + N_2$$

$$RAsO(ONa)_2 + R{-}N_2^+X^- \rightarrow R_2As(O)ONa + NaX + N_2$$

sau din arseniți și halogenuri de alchil :

$$Na_3AsO_3 + RX \rightarrow RAsO(ONa)_2 + NaX \text{ (reacția Meyer)}$$

$$RAsO(ONa)_2 + RX \rightarrow R_2AsO(ONa) + NaX \text{ (reacția Bart}$$

În literatura veche sînt descriși numeroși derivați ai „arsenobenzenului" $C_6H_5As{=}AsC_6H_5$; s-a constatat că, în realitate, compușii de acest tip sînt polimeri, „arsenobenzenul" fiind de fapt un hexamer ciclic $(C_6H_5As)_6$. Compușii de acest tip se formează prin reducerea acizilor arsonici și arsinoși, a dihalogenurilor de alchil(aril)-arsen(III) sau prin alte metode. Compușii organoarsenici sînt toxici, dar în cantități mici pot fi utilizați ca medicamente. Salvarsanul, un derivat al „arsenobenzenului" substituit cu grupe OH și NH_2 în nucleul aromatic, a fost folosit, înainte de apariția antibioticelor, la tratarea sifilisului și a altor boli produse de spirochete (de ex. boala somnului). Descoperirea sa de către P. Ehrlich (1909) a marcat începutul chimioterapiei bazate pe produși organici de sinteză. Printre compușii As-organici utilizați în medicină se numără acidul metilarsonic (sare de sodiu) (Arrhenal), acidul 3-acetilamino-4-oxifenilarsonic (Stovarsol, Spirocid), acidul N-fenilglicinamidarsinic (Triparsamid). Dimetilarsinatul (cacodilatul) de sodiu $(CH_3)_2AsO(ONa)$ este utilizat la tratarea anemiilor și debilității, la fel ca și Arrhenalul. Difenilclorarsina $(C_6H_5)_2AsCl$ și adamsita (un derivat heterociclic) și-au cîștigat o proastă reputație, ca substanțe toxice de luptă, cu acțiune vezicantă. Chimia compușilor As-organici este în prezent un capitol vast al chimiei organometalice, caracterizat printr-o diversitate mare de structuri al căror potențial preparativ și aplicativ încă nu a fost pe deplin explorat.

Bibl.: Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Arsenic, Springer Verlag, Berlin, 1971 ; Durrant, P. J., Durrant, B., *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, J. Wiley, New York, 1970 ; Marcu, G., Brezeanu, M. ș.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981 ; Negoiu, D., *Tratat de Chimie Anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1978 ; Bailar, J. C., Emeléus, H. J., Nyholm, R., Trotman Dickenson, A. F., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1975 ; Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*, XI, Masson et Cie, Paris, 1958 ; *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie. Band* XIII/8. *Organo-Arsen-, Antimon-, Wismuth-Verbindungen*, Thieme, G., Stuttgart, 1978 ; Cullen, W. R., *Organoarsenic compounds, Advan. Organometal. Chem. 4*, 145, 1966 ; Doak, G.O., Freedman, L.D., *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth*, J. Wiley, New York, 1970 ; Haiduc, I., *Chimia compușilor metalorganici*, Ed. Științifică, București, 1974 ; Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, J. Wiley, London, 1970, Part II ; Mann, F. G., *The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth*, J. Wiley, New York, 1970 ; Tzschach, A., Heinicke, J., *Arsenheterocyclen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1978.

ARSENAȚI v. **ARSEN.**

ARSENIȚI v. **ARSEN.**

ARSENIURI v. **ARSEN.**

ARZĂTOR, dispozitiv de realizare a contactului materiilor combustibile cu aer sau oxigen, în vederea arderii. Arderea combustibililor solizi are loc în focare (v. *Focare*) traversate de echipamente de transport ale solidului și de evacuare a cenușii, în straturi imobile sau fluidizate, folosind ca agent de fluidizare chiar aerul necesar arderii. Pulberile solide, antrenate de curentul de aer, ard în dispozitive care pot fi considerate arzătoare (fig. 1). **A.** pentru combustibili lichizi

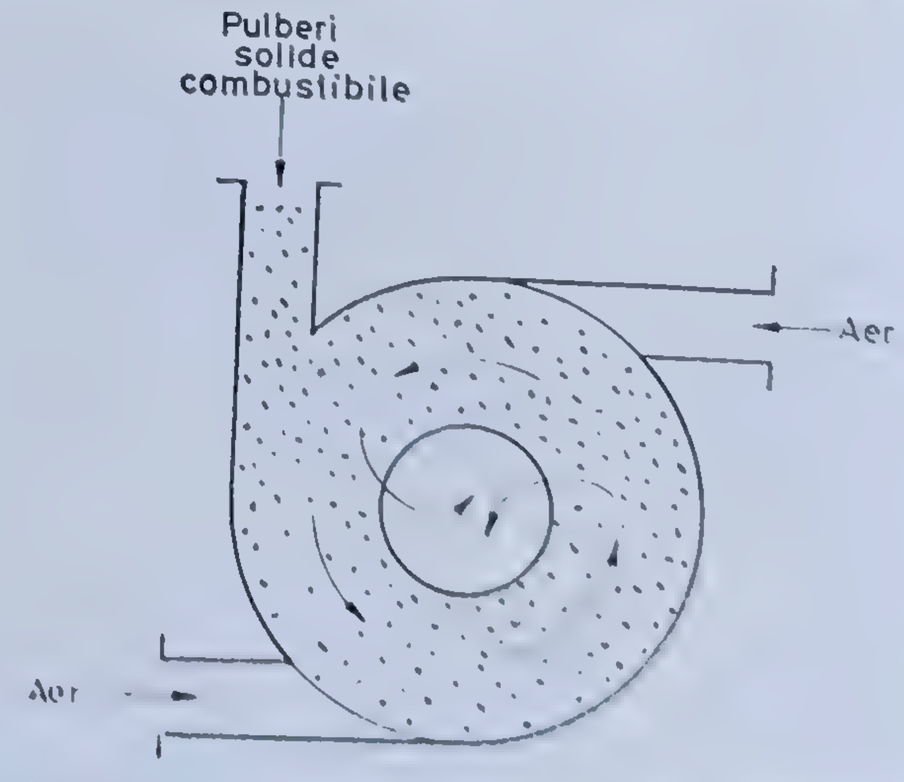
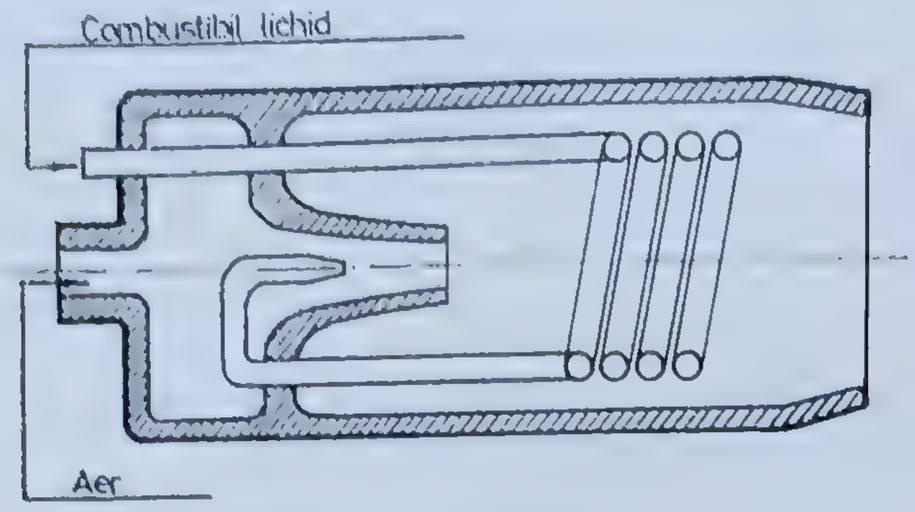
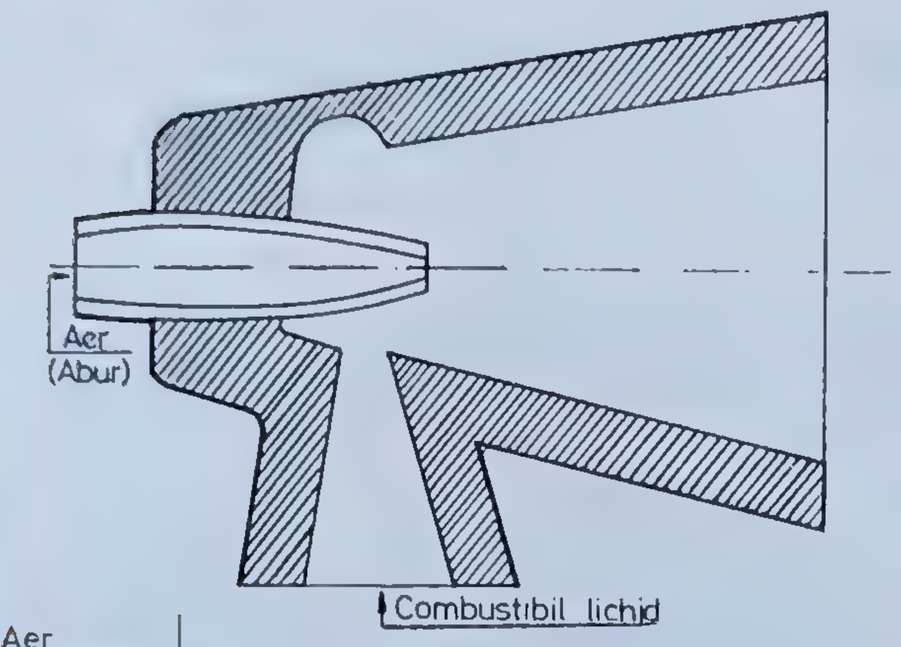


Fig. 1. Dispozitiv tip ciclon pentru arderea combustibililor solizi sub formă de pulberi.





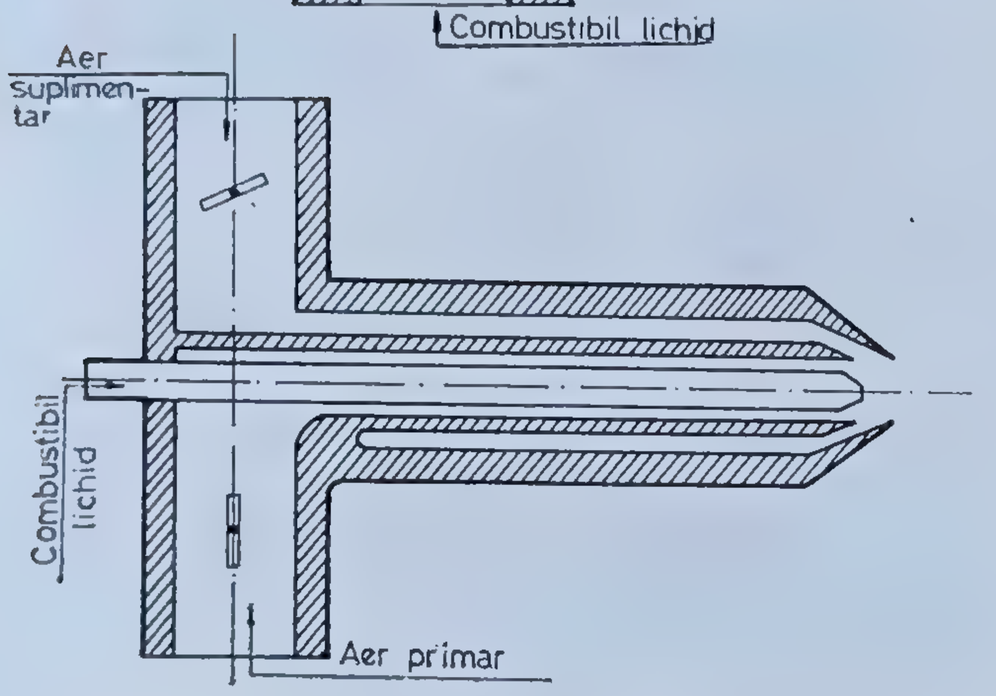
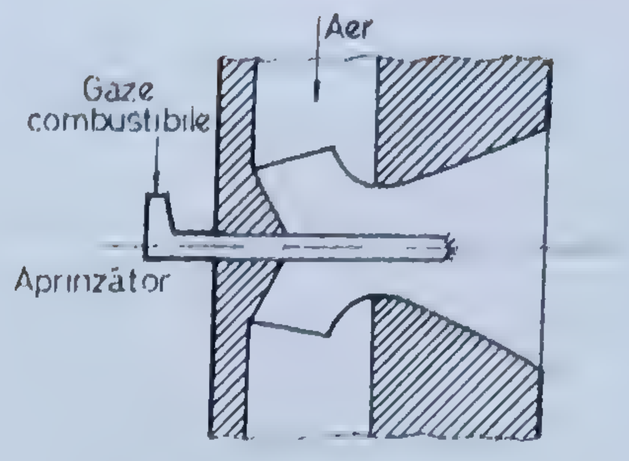


Fig. 2. Schiţele unor arzătoare pentru combustibili lichizi

funcţionează fie pe principiul evaporării lichidului folosind căldura flăcării, fie prin atomizarea combustibilului folosind aer sub presiune (sau vapori de apă). În figura 2 sînt prezentate cîteva schiţe de arzătoare pentru lichide. **A.** pentru gaz folosesc amestecarea prealabilă a aerului cu combustibilul în compartimente speciale (camere de carburaţie, carburatoare), sau contactul aer-gaze chiar în corpul arzătorului (funcţionare similară cu atomizoarele de lichid). Construcţia şi operarea a. trebuie să prevadă ca viteza de propagare a flăcării să fie depăşită de viteza curentului de fluid combustibil pentru a împiedica întoarcerea flăcării (îndeosebi în cazul arzătoarelor cu carburator). De menţionat că eficienţa unui a. este apreciată atît în funcţie de forma şi de caracteristicile sale, cît şi de circulaţia gazelor şi geometria incintei în care are loc arderea. În acest sens, admisia aerului, dispozitivele de dirijare a flăcării şi gazelor de ardere joacă un rol determinant în evaluarea performanţelor arzătoarelor. Figurile 2, 3 prezintă cîteva variante constructive de a. (v. *Flacără*).



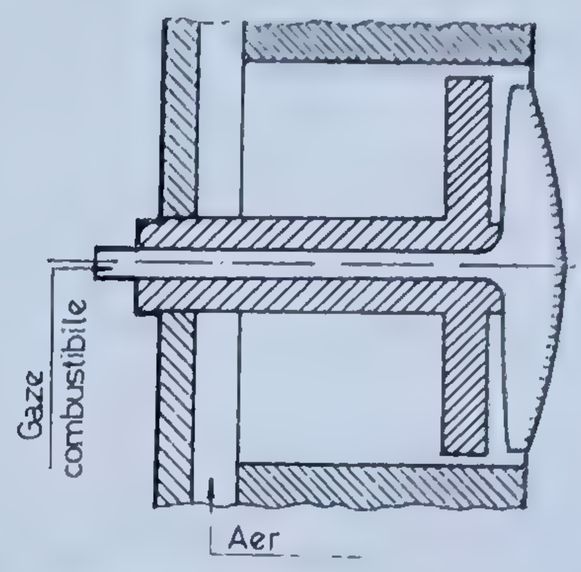


Fig. 3. Schiţele unor arzătoare pentru combustibili gazoşi.

ASFALT v. BITUM.

ASFALTENE v. BITUM.

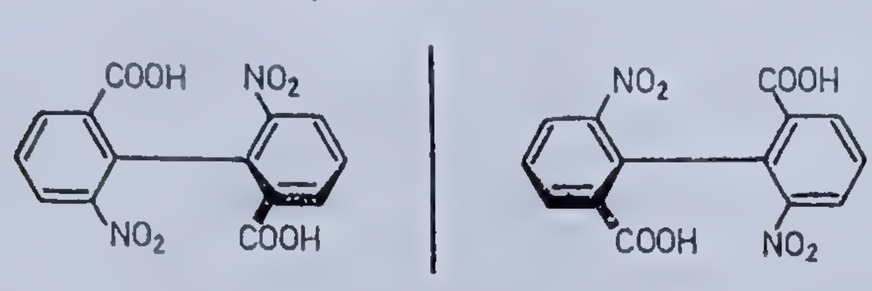
ASIMETRIE. Elementele de simetrie ale obiectelor simetrice sînt planul, axa sau centrul de simetrie. Lipsa planului de simetrie se numeşte disimetrie; aceasta nu implică şi lipsa altor elemente de simetrie ca axe sau centre de simetrie. Lipsa oricărui element de simetrie se numeşte a. Atomul de carbon hibridizat tetragonal are valenţele sale orientate spre vîrfurile unui tetraedru regulat, cu unghiuri de valenţă de 109°28′. În cazul unor substituenţi identici ca în metan (CH_4), tetraclorură de carbon (CCl_4) sau neopentan (tetrametilmetan) ($C(CH_3)_4$), compuşii prezintă multe elemente de simetrie. Simetria moleculelor se menţine chiar dacă cel puţin doi substituenţi sînt identici, deoarece acceptă un plan de simetrie care trece prin aceşti substituenţi identici şi prin atomul de carbon respectiv.

Atomul de carbon devine asimetric cînd toţi cei patru substituenţi ataşaţi la el sînt diferiţi. Testul de a. al oricărui obiect sau molecule este faptul că nu se poate suprapune peste imaginea sa în oglindă. O asemenea pereche de molecule nesuperpozabile constituie doi enantiomeri şi reprezintă una din formele de stereoizomerie. Acest tip de a. constituie totodată unul din modurile de chiralitate — termen introdus de Lord Kelvin în 1893 (provenind din cuvîntul grecesc *keir* = mînă). Chiralitatea sugerează relaţia dintre mîna dreaptă şi mîna stîngă. După definiţia dată de Lordul Kelvin, chirale sînt figurile geometrice care nu sînt superpozabile pe imaginea lor în oglindă. Deci moleculele nesuperpozabile sînt chirale, iar cele superpozabile peste (identice cu) imaginea lor sînt achirale. Aşadar, chiralitatea moleculară este condiţia necesară şi suficientă pentru existenţa enantiomerilor (care, după Ostrogovich, ar fi eventual mai corect denumiţi chiromeri). Chiralitatea se stabileşte folosind un standard asimetric de observaţie. Pentru chiralitatea moleculară se foloseşte metoda determinării comportării în lumină plan polarizată sau metoda cuplării cu o moleculă standard asimetrică cînd rezultă specii noi care nu mai sînt enantiomeri, ci sînt compuşi diferiţi (numiţi diastereomeri) şi deci diferenţiabili prin metode fizice obişnuite care deosebesc moleculele diferite.

Este importantă observaţia făcută cu mult timp înainte că majoritatea obiectelor şi compuşilor naturali sînt asimetrici

și că practic întotdeauna apar sub forma unuia dintre enantiomeri. Obținerea compușilor asimetrici *in vitro* prin sinteză duce la amestecul celor doi enantiomeri. Un asemenea amestec echimolar de enantiomeri se numește racemic. Doar în cazurile în care se folosesc reactanți asimetrici, se pot forma amestecuri de enantiomeri sau diastereomeri în proporții diferite.

A. moleculară nu este strict legată de **a.** atomilor constituenți. **A.** moleculară poate fi rezultatul împiedicării interconversiei unor conformeri asimetrici datorită barierei de potențial de rotație prea înalte. În seria compușilor saturați asemenea împiedicări ale conversiei conformaționale nu s-au observat; ele sînt frecvente la sistemele aromatice. Exemplu, acidul *o,o'*-dinitrodifenic există sub forma a doi atropizomeri asimetrici datorită împiedicării sterice a rotației determinate de volumul substituenților:



La fel, în sistemele paraciclofanice

molecula este rigidă, cu ciclurile așezate paralel, tensionate și neputîndu-se roti. În acest mod nu mai prezintă nici un element de simetrie și molecula devine asimetrică și separabilă în enantiomeri.

Un alt caz de **a.** moleculară este cel al alenelor cu 3 sau 4 substituenți diferiți, în care rotația este împiedicată de existența dublelor legături, dar a căror geometrie determină totodată orientarea substituenților de la capetele sistemului în planuri perpendiculare. Dacă substituenții sînt diferiți, atunci dispar elementele de simetrie și molecula devine asimetrică. Acest tip de **a.** se regăsește la toate cumulenele care au un număr par de duble legături.

V. și *Activitate optică*, *Simetrie*, *Chiralitate*.

Bibl.: Badea, F. și Kerek, F., *Stereochimie*, Ed. Științifică, București, 1974.

ASIMPTOTICĂ, STABILITATE ~, caracteristică a poziției de echilibru din planul fazelor. Fie un sistem de ecuații diferențiale de ordinul întîi:

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, x_2, \ldots, x_n), \quad i = 1, \ldots, n \tag{1}$$

cu condiția inițială: $t = 0$: $x_i = \xi_i$.

Pentru același sistem, scris sub formă vectorială:

$$\mathbf{x} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) \tag{2}$$

cu condiția inițială: $t = 0$: $\mathbf{x} = \xi$,

în care $f_i(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ sînt funcții continue avînd derivate parțiale de ordinul întîi continue într-un domeniu Δ deschis al variabilelor $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$; pozițiile de echilibru din planul fazelor se obțin rezolvînd sistemul de ecuații algebrice:

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \ldots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, \ldots, x_n) &= 0 \\ &\vdots \\ f_n(x_1, x_2, \ldots, x_n) &= 0 \end{aligned} \tag{3}$$

cu soluția $x_i = a_i$,

ceea ce exprimă faptul că, în punctele de echilibru, viteza fazelor este nulă. Fie $\varphi(t, \xi)$ soluția sistemului (2):

$$\varphi(0, \xi) = \xi \tag{4}$$

Poziția de echilibru $(a_1, a_2, \ldots, a_n)$, sau pe scurt a este asimptotic stabilă dacă există un număr pozitiv $\varepsilon > 0$ astfel că:

$$|\xi - a| < \varepsilon \tag{5}$$

să implice:

$$\lim_{t \to \infty} |\varphi(t, \xi) - a| = 0$$

În planul fazelor, traiectoriile vor converge către punctul de echilibru în interiorul unei vecinătăți a acestuia și vor diverge în exteriorul acestei vecinătăți.

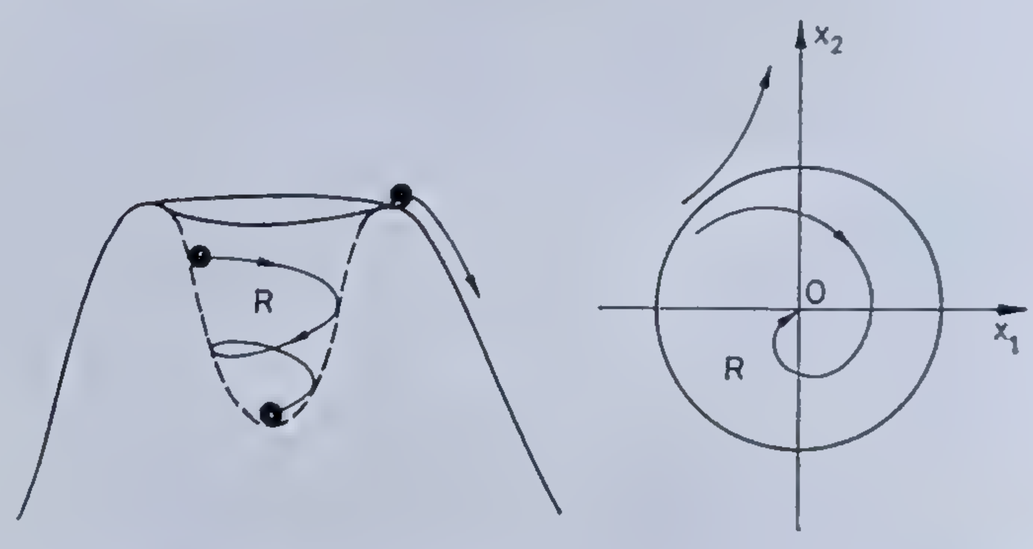


Fig. 1. Traiectorii caracteristice în zonele de stabilitate asimptotică (R). $x_1 0 x_2$, planul fazelor.

Studiul stabilității în modele diferențiale de ordinul I este îngreunat de forma neliniară a funcțiilor $f_i(x_1, x_2, \ldots, x_n)$. Se obișnuiește să se dezvolte în serie Taylor aceste funcții și să se rețină primii doi termeni:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) \cong A\mathbf{x} + \mathbf{g}(\mathbf{x}) \tag{6}$$

Este de așteptat ca în zona soluției staționare, $\mathbf{g}(\mathbf{x})$ să fie mic și să poată fi neglijat. Studiul stabilității se face atunci pe sistemul liniar:

$$\dot{\mathbf{x}} = A\mathbf{x} \tag{7}$$

Dacă însă sistemul liniar are valori proprii nule, stabilitatea nu-i poate fi dedusă din sistemul liniarizat. Dacă sistemul liniarizat este asimptotic stabil atunci sistemul original este local stabil cu condiția suplimentară:

$$\lim_{\|\mathbf{x}\| \to 0} \frac{\|\mathbf{g}(\mathbf{x})\|}{\|\mathbf{x}\|} = 0 \tag{8}$$

barele duble desemnează norma vectorului respectiv. Multitudinea modelelor diferențiale de ordinul I din chimie (ecuații cinetice, reactoare cu curgeri unidimensionale, regimuri tranzitorii) fac necesar studiul stabilității și identificarea regiunilor de stabilitate asimptotică. Traiectoriile fazelor în afara acestei regiuni sînt divergente, ceea ce se traduce practic prin variația parametrilor sistemului chimic spre condiții extreme, necontrolabile.

V. și *Stabilitate*.

ASOCIERE IONICĂ. Atunci cînd ionii de semn contrar se apropie sub o anumită distanță, se creează condițiI pentru asocierea lor în perechi. Deoarece aceste asociate constituie dipoli ionici, avînd sarcina netă nulă, localizarea lor nu este posibilă. După Bjerrum (1926), formarea perechilor de ioni are loc atunci cînd un ion oarecare pătrunde în sfera de rază oarecare q, avînd centrul în ionul de sarcină opusă. Datorită parametrului dimensional, a, care constituie distanța minimă pînă la care se pot apropia doi ioni, formarea perechii este condiționată de inegalitatea $a < q$; dacă $a > q$ ionii nu se cuplează și rămîn liberi. Pe baza teoriei lui Bjerrum se poate calcula fracția de asociere 0, utilizînd mărimi constante (sarcina elementară, constanta lui Boltzmann) și mărimi specifice soluției de electrolit (sarcinile ionilor, densitatea lor, temperatura absolută și constanta dielectrică a solventului). Caracterizarea echilibrului de asociere se face cu ajutorul constantei de asociere $K_A = a_P/a_{M^+} \cdot a_{A^-}$, corespunzătoare, de exemplu, echilibrului de asociere $M^+ + A^- \rightleftarrows P$. Notînd cu 0 fracția de asociere, 0c concentrația perechilor și cu $(1 - 0)c$, pe cea a ionilor liberi, K_A devine:

$$K_A = \frac{0c}{(1-0)^2c^2} \cdot \frac{f_p}{f_+ f_-} = \frac{0}{(1-0)^2 c} \frac{f_p}{f_\pm^2}$$

. Deoarece perechile nu sînt angajate în interacțiuni electrostatice, fiind electric neutre, comportamentul lor se apropie de idealitate și $f_p = 1$; dacă soluția mai este și diluată, asocierea este un eveniment rar și $0 \ll 1$, iar $1 - 0 \simeq 1$. În aceste condiții, expresia constantei de asociere se simplifică $K_A = 0/c$. Cu cît K_A este mai mare, cu atît asocierea e mai pronunțată (v. Tabelul 1). Valori mari ale constantei de asociere sînt favorizate de constante dielectrice mici, raze ionice mici și sarcini ionice (z_+ și z_-) mari. Calculele arată că, în apă, asocierea ionică a electroliților 1 : 1 valenți este un fenomen rar, dar poate deveni importantă la electroliții cu ionii de valențe superioare (2 : 2, 2 : 3 etc.). Fenomenul de asociere ionică intervine în expresia factorului de activitate dedus de teoria lui Debye-Hückel, influențează măsurătorile de concentrații ionice etc. Atunci cînd constanta dielectrică a solventului este mică ($10 < D < 15$), în medii neapoase există condiții pentru formarea unor asociate de 3 ioni ($M^+A^-M^+$ sau $A^-M^+A^-$), iar scăderea constantei dielectrice sub 10 poate facilita formarea unor asociate de 4, 5 sau chiar mai mulți ioni.

Tabelul 1

Constante de asociere ionică

Electrolitul	Solventul	t (°C)	D	K_A
KBr	acid acetic	30	6,20	$9{,}09 \cdot 10^6$
KBr	amoniac	−34	22	$5{,}29 \cdot 10^2$
CsCl	etanol	25	24,30	$1{,}51 \cdot 10^2$
KI	acetonă	25	20,70	$1{,}25 \cdot 10^2$
KI	piridină	25	12	$4{,}76 \cdot 10^3$

Bibl.: Oniciu, I., *Chimie fizică, Electrochimie*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, ed. II, 1977.

ASOCIERE MOLECULARĂ, proces reversibil între *molecule identice sau diferite*, avînd drept rezultat formarea unui aglomerat de molecule. Caracterul reversibil al procesului deosebește a.m. de polimerizare. Energia de formare a asociatului molecular este relativ coborîtă (în jur de 5 kcal/mol, nedepășind 10 kcal/mol). Evidența experimentală a fenomenului de a.m. între molecule identice se obține de ex. prin determinarea masei moleculare, iar între molecule diferite de ex. prin observarea abaterilor de la legea lui Raoult. Diferite metode spectrale (IR, Raman, RMN ș.a.) permit punerea atît în evidență a a.m. prin diferența între valorile spectrale observate la moleculele libere și la cele asociate, cît și determinarea unor parametri termodinamici ai procesului de a.m. Tăria a.m. în cazul legăturii de hidrogen scade în seria FHF, OHO, OHN, NHN, CHO și depinde de o serie de factori precum structura moleculară a partenerilor de interacție, caracterul lor acido-bazic ș.a. Prin a.m. se explică anumite valori anormale ale unor parametri moleculari, de ex. temperatura de fierbere ridicată a apei, a alcoolilor, a aminelor, a acizilor carboxilici, a amidelor. Natura legăturii căreia i se datorește a.m. este covalență coordinativă, de tip acid-bază după Lewis; perechea de electroni pusă în comun între cei doi atomi ai legăturii a.m. aparține unui atom, celălalt avînd orbitale atomice vacante pentru a-i accepta. A.m. între molecule diferite explică formarea solvaților, a căror stabilitate crește cu momentul de dipol și constanta dielectrică a moleculelor (V. și *Legătura de hidrogen*).

ASPARAGINĂ, (β-monoamida acidului aspartic) $H_2N-CO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, masă mol. 132,12, $[\alpha]_D$ −7,4° în apă; + 37,8° în HCl N și −12,4° în NaOH N, $C = 2$, $T = 25$°C.
A. a fost primul aminoacid izolat din produse naturale, în anul 1804, din sucul de sparanghel. Prezența a. în proteine a fost demonstrată mult mai tîrziu; în anul 1932, de către Damodaran, care reușește să separe a. din hidrolizatele enzimatice ale edestinei, proteină de origine vegetală. A. este o substanță foarte larg răspîndită în natură. Ea se acumulează în cantități relativ mari la unele plante superioare, în seva unor plante tinere — Papilionacee, Graminee — în timpul creșterii. În embrionii de lupin (*Lupinus luteus*) crescuți la întuneric, a. atinge 25% din greutatea totală a plantei uscate și reprezintă 80% din azotul proteinelor din sămînță. Pe lîngă rolul pe care-l deține în sinteza proteinelor, a. funcționează și ca rezervă de $-NH_2$ pentru sinteza aminoacizilor. Astfel, dacă embrionii de lupin menționați mai sus sînt expuși la lumină, a. începe să dispară și totodată se sintetizează proteină pe seama azotului cedat de a.
V. și *Aspartic, acid* ~.

ASPARTIC, ACID ~ (acid asparagic, acid aminosuccinic) $HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, masa mol. 133,11, $[\alpha]_D = +5°$ în apă; + 33,7° în HCl $5N$; − 2,3° în NaOH N, $C = 2$, $T = 25$°C. La *p*H-uri fiziologice se găsește ca monoanion. Acidul aspartic intră în compoziția proteinelor. A fost descoperit prima oară ca un produs de hidroliză al asparaginei; mai tîrziu Ritthausen l-a izolat din hidrolizatele proteice. Se găsește de asemenea sub forma derivatului *N*-acetilat în extractele creierului de pisică și de șobolan (100 mg %), iar în cantități mai mici (între 1 — 3 mg%) în ficat, rinichi, creier, și în urina de pisică.
Este un aminoacid neesențial, în organism rezultînd după degradarea tisulară a proteinelor și în urma biosintezei lui. Are un rol extrem de important în metabolism în reacțiile de transaminare. Acidul aspartic se formează în celulele vii din acid oxalilacetic, care face parte din ciclul acizilor tricarboxilici. El ia parte la metabolismul hidraților de carbon, în metabolismul energetic și la sinteza aminoacizilor. Este implicat de asemenea în metabolismul acizilor nucleici, prin acidul orotic, în ciclul urogenetic și al pirimidinelor.
Reacții de transaminare catalizate de enzime specifice sînt:

1) acid aspartic + acid α-cetoglutaric ⇄ acid oxalilacetic + + acid glutamic

2) acid aspartic + acid piruvic ⇄ acid oxalilacetic + alanină

În plante, acidul aspartic se poate forma și printr-un proces de aminare reductivă a acidului fumaric :

$$HOOC-CH=CH-COOH + NH_3 \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$$

Amoniacul, care reprezintă pentru plante o substanță toxică, este astfel făcut inofensiv și folosit deci la sinteza aminoacizilor. Cantitatea lui în plante este în unele cazuri atît de mare încît biosinteza acidului aspartic nu este suficientă pentru neutralizarea acțiunii lui toxice. Excesul de amoniac este legat sub formă de amide ale acizilor aspartic și glutamic, în unele plante predominînd asparagina, în altele glutamina. V. și *Acizi nucleici*, *Aminoacizi*, *Arginină*, *Asparagină*, *Proteine*, *Pirimidine*.

ASPIRAȚIE, porțiunea din amonte a unui utilaj de pompare, comprimare, ventilare. Conducta de aspirație necesită în unele cazuri protecție specială, secțiuni de reținere (filtrare) a impurităților sau a substanțelor corozive și amplasare care să producă efectul maxim (situarea aspirației exhaustoarelor în zonele de maximă poluare, de exemplu). Înălțimea de a. în cazul pompelor pentru lichide este o caracteristică esențială a acestora și se calculează scriind ecuația lui Bernoulli între punctele 1 și 2 din fig. 1 :

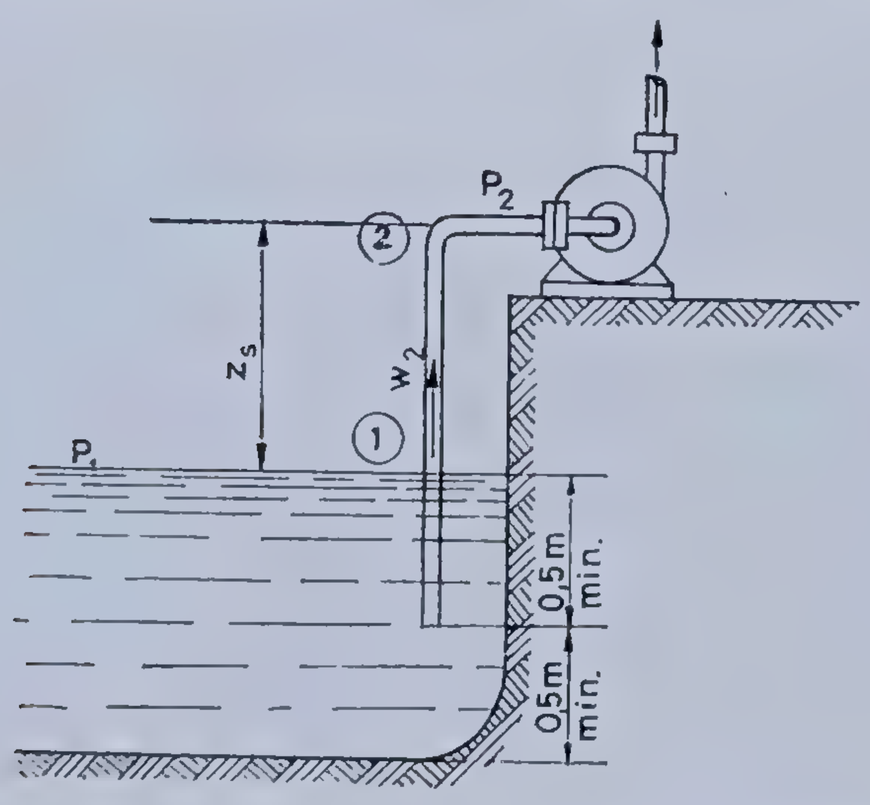


Fig. 1. Schiță pentru deducerea înălțimii de aspirație a pompelor pentru lichide.

$$z_s = \frac{p_1}{\rho g} - \left[\frac{p_2}{\rho g} + \frac{w_2^2}{2g} + f\right] \qquad (1)$$

în care : p — presiunea ; ρ — densitatea lichidului ; g — accelerația gravitațională ; w — viteza lichidului ; f — frecarea în traseul de a., inclusiv obstacolele hidraulice. Înălțimea de a. este limitată de caracteristicile pompei și traseului și de proprietățile lichidului transportat. Pentru cazul în care se pompează apă din rezervoare deschise tabelul 1 dă înălțimi de a. orientative. În cazul temperaturii mai mari decît 50°C, pompa trebuie coborîtă sub nivelul rezervorului de aspirație. În alte cazuri pompa împreună cu electromotorul etanșat (blindat) sînt imersate în lichid. Dacă nu se impun alte restricții, capătul conductei de a., protejat cu un sorb sau cu alte dispozitive, se montează la distanță de cel puțin 0,5 m atît de fundul rezervorului cît și de suprafața lichidului.
V. *Pompe pentru lichide.*

Bibl.: Bratu, Em. A., *Operații și utilaje în industria chimică*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1969.

ASSMANN, PSICHROMETRU ~, dispozitiv de măsurare a umezelii aerului, care folosește scăderea temperaturii datorită umezirii aerului pînă la saturație, fără aport termic

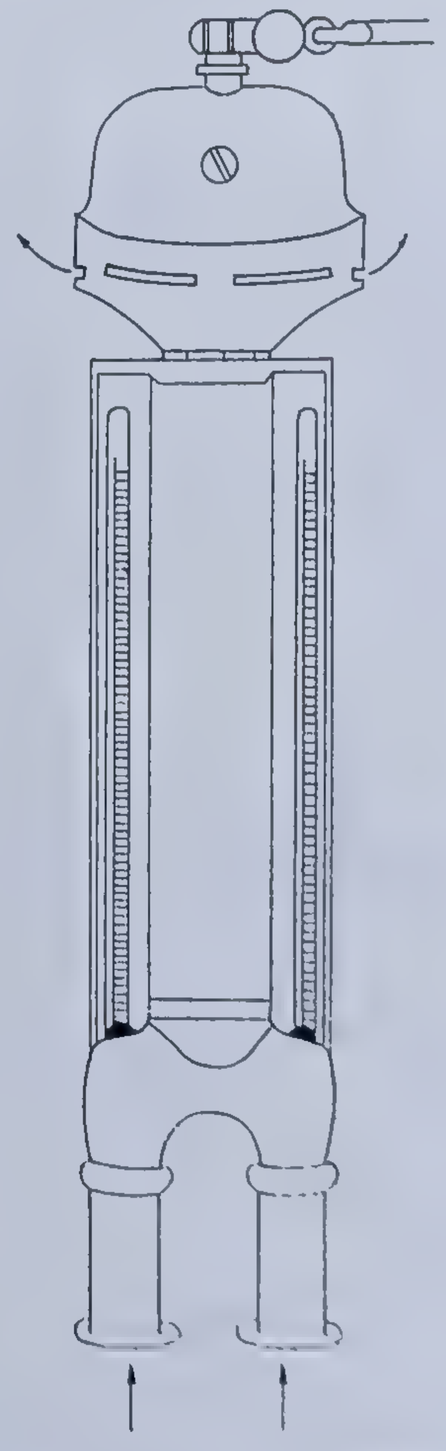


Fig. 1. Psichrometrul Assmann.

Tabelul 1

Proprietățile apei și înălțimea de aspirație din rezervoare sub presiune atmosferică

Temperatura apei	°C	10	20	30	40	50	60	70	80
Presiunea vaporilor saturați	m H_2O	0,12	0,24	0,43	0,75	1,25	2,02	3,17	4,82
	kPa	1,18	2,36	4,22	7,36	12,26	19,82	31,10	47,30
Înălțimea de aspirație, m	m	6	5	4	3	2	1	0	0

din sau către exterior. Este format din două termometre, dintre care unul are capsula cu mercur acoperită cu o pînză îmbibată în apă. Acest termometru măsoară temperatura t' a aerului umezit pînă la saturație; celălalt termometru măsoară temperatura aerului ambiant cu conținutul de umezeală ce urmează să se determine. Diferența dintre cele două temperaturi este transformată prin calcul sau etalonare prealabilă în conținut de umezeală a aerului. Accesul aerului la cele două termometre se face prin convecție naturală sau folosind un ventilator calibrat care asigură o viteză de 2—3m/s în tuburile ce conțin termometrele.

ASTATIN, At, element chimic radioactiv, nemetal, din grupa a VII-a principală, Z 85, A 210, $t_{1/2}$ 8,3 h, structura stratului electronic exterior $6s^2p^5$, stări de oxidare 1-, 1+, 5+. F. Allison și colab. (1931) revendică eronat descoperirea și-i dau numele de „alabamiu". H. Hulubei și J. Cauchois (1939) îl pun în evidență pe bază de spectre X, iar L. Turner (1940) stabilește prezența sa în cadrul celor trei familii radioactive naturale, prin dezintegrări β^- ale ^{215}Po(AcA), ^{216}Po(ThA) și ^{218}Po(RaA). Din cauza izotopilor cu viață scurtă i s-a dat numele de a. de la cuvîntul grecesc *astatos* „nestabil".

Metode de obținere. Pe cale artificială se prepară conform procedeului elaborat de E. Sègre și colab. (1940), iradiind bismut metalic sau Bi_2O_3 cu particule α de 38 MeV, accelerate în ciclotron:

$$^{209}_{83}Bi + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{211}_{85}At + 2\,^{1}_{0}n$$

Se obține și în reactoarele nucleare prin dezintegrarea succesivă a neptuniului. Se cunosc 21 de izotopi radioactivi cu numere de masă cuprinse între 200 și 219, majoritatea α-activi. Separarea a. din bismutul iradiat se face topind proba la 425—700°C în vid înaintat. A. este volatil și distilă condensîndu-se pe pereții de sticlă ai unui tub în formă de U, de unde se elucează cu acid azotic. O altă metodă de separare constă din dizolvarea țintei de bismut în acid percloric. Bismutul se precipită ca fosfat, iar, din soluție, a. se separă prin distilare în prezență de iod ca antrenant. Din medii concentrate în acid clorhidric, se extrage cu eter izopropilic în prezență de $FeCl_2$ ca reducător.

Proprietăți fizice și chimice. Neavînd izotopi stabili, iar cei radioactivi fiind cu viață scurtă, a. nu poate fi acumulat în cantități macroscopice, motiv pentru care este un element greu de studiat. A fost cercetat exclusiv pe cantități submicro în soluții extrem de diluate (10^{-11}—10^{-12} mol/l). Fiind cel mai greu halogen posedă proprietăți interesante și specifice. Asemănător cu iodul, a. elementar se dizolvă bine în apă, din care poate fi extras cu dizolvanți nepolari (benzen, CCl_4). Se adsoarbe relativ ușor pe suprafețe metalice (Pt, Ag, Au) în vid și mai slab pe Ni și Cu. În soluții alcaline, formează ioni de At^- care precipită ionii de Ag^+ și Ti^+ sub formă de AgAt respectiv TlAt. Acidul azotic îl oxidează la AtO_3^-, sarea de $AgAtO_3$ fiind analoagă cu $AgIO_3$. Sărurile de argint îl antrenează complet din soluțiile alcaline. Anionul At^- se obține prin reducere cu SO_2 sau zinc. Bromul și ionul de Fe^{3+} îl oxidează la AtO^- sau HOAt. Cu persulfat la cald se formează AtO_3^-. Fiind ultimul element din grupă, are proprietăți metalice mai pronunțate decît iodul, apropiindu-se de poloniu. Precipită cu hidrogen sulfurat din soluții puternic acide, iar la electroliză se depune la catod. Din soluții sulfurice se depune pe lame de zinc, iar din cele slab azotice, pe lame de cupru, aur sau bismut. Potențialul catodic (1,22) îl situează în rîndul metalelor nobile. Pătruns în organism se concentrează în glanda tiroidă, întocmai ca și iodul. Are importanță aproape exclusiv științifică.

Bibl.: Aten, A. H. W., *The Chemistry of Astatine*, Advan, Inorg. Chem. Radiochem., *0*, 207, 1964; Bagnall, K. W., *Chemistry of the Rare Radioelements*, Butterworth, London, 957; Marcu, Gh., *Chimia elementelor radioactive*, Ed., Didactică și Pedagogică, București, 1971; Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. II, Nemetale, Ed. Tehnică, București, 1972; Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*. Ac. Actinum, Berlin, 1969, Supplement volume 1, 1981.

ATMOLIZĂ, operație de separare a unor amestecuri gazoase prin introducerea unei diferențe de compoziție a gazelor în diferite zone (de ex. prin modificarea temperaturii acestora) și separarea zonelor de concentrații diferite cu ecrane perforate ce micșorează efectul convectiv de amestecare (omogenizare) a gazelor. Gradientul de concentrație apare ca urmare a difuziei în amestecul de gaze. Dificultatea de a anihila efectul contrar al convecției reduce aplicabilitatea industrială a a.

ATMOSFERĂ, unitate de măsură a presiunii. O atmosferă tehnică are 98 066,5 N/m^2 sau 0,980665 bari. O atmosferă fizică are 101 325 N/m^2, adică 1,01325 bari. V. *Presiune*. V. și *Aer*.

ATOM, cea mai mică parte a unui element chimic capabilă să intre în combinație. Filozofii greci Leucip, Democrit, Epicur ș.a. elaborează concepții asupra naturii, bazate pe ideea că aceasta este constituită din a., particule foarte mici, impenetrabile, în mișcare permanentă, cu forme și proprietăți variate. Dalton (1803) explică legea proporțiilor definite și apoi pe cea a proporțiilor multiple pe baza teoriei a. indivizibil. Datorită ipotezei lui Avogadro și generalizării lui Cannizzaro, se face distincția între a. și moleculă. Studiul descărcării electrice în gaze și punerea în evidență a electronului, apoi descoperirea radioactivității dovedesc structura complexă a a. Modelul imaginat de J. J. Thomson consideră a. ca o sferă în care sarcini electrice pozitive sînt repartizate uniform; între ele se deplasează electronii, a. fiind electric neutru. Studiul împrăștierii particulelor α la trecerea prin foițe metalice subțiri conduce pe Rutherford (1909) să admită existența unui nucleu atomic și a modelului planetar al a. Acesta este format din nucleu, cu raza de 10^{-12}—10^{-13} cm, care constituie centrul de condensare materială și electrică pozitivă a a., și din electroni în mișcare pe traiectorii în jurul nucleului. Condiția de stabilitate mecanică a a. hidrogenoid (a. cu un singur electron), în care electronul se deplasează pe o traiectorie circulară cu raza r este:

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

în care Z = numărul de sarcini pozitive ale nucleului, e = = sarcina electronului = 4,803 × 10^{-10} ues, m = masa electronului = 9,109 × 10^{-28} g, v = viteza electronului. Acest model atomic nu prezintă stabilitate electromagnetică, a. urmînd să radieze treptat energie, ceea ce ar conduce la micșorarea continuă a razei traiectoriei, pînă la desființarea structurii planetare a a., iar radiația acestuia ar prezenta un spectru continuu. Însă a. izolați emit spectre de linii grupate în serii spectrale. Mărimi caracteristice liniilor spectrale (lungime de undă, frecvență, număr de unde pe centimetru) sînt cuprinse în relații, constituind serii spectrale. La hidrogen, relația lui Balmer, modificată pentru a fi exprimată în număr de undă pe cm, este:

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

în care R = constanta lui Rydberg = 109 677,581 cm^{-1}, iar n este un număr întreg, pozitiv, mai mare decît 2. Relații similare descriu alte serii spectrale. Bohr (1913) menține modelul planetar al a., cu condiția de stabilitate mecanică de mai înainte, introducînd două ipoteze, postulate, prin care tratarea problemei este efectuată în cadrul mecanicii cuantice.

Electronul se deplasează pe anumite traiectorii circulare, staţionare, fără ca atomul să emită energie. Razele acestor traiectorii se obţin din condiţia de cuantificare :

$$mvr_n = n\hbar$$

în care $\hbar = h/2\pi$ = constanta lui Planck raţionalizată, $h = 6{,}626 \times 10^{-27}$ erg·s, iar n = număr întreg pozitiv = = număr cuantic principal. Expresia energiei electronului pe orbita staţionară caracterizată prin n este :

$$W_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

A. emite sau absoarbe energie prin trecerea de la starea staţionară caracterizată prin n la cea caracterizată prin n', cuanta de energie avînd valoarea :

$$h\nu = W_{n'} - W_n$$

Se obţine astfel o descriere cantitativă corespunzătoare a seriilor spectrale ale hidrogenului, expresia constantei lui Rydberg astfel obţinută :

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}$$

conducînd la o valoare în acord satisfăcător cu cea experimentală. În urma acestui calcul, modelul planetar al **a.** de hidrogen în starea fundamentală poate fi descris de următoarele valori ale unor mărimi caracteristice (unităţile, altele decît CGS, frecvent folosite în calcul, sînt însoţite de coeficienţii de transformare) : electronul execută o mişcare de revoluţie în jurul protonului (care are o sarcină pozitivă elementară şi masa egală cu $1{,}672 \times 10^{-24}$ g, deci este de 1836,1 ori mai greu decît electronul), la o distanţă egală cu $a_0 = 0{,}529$ Å $= 0{,}529 \times 10^{-8}$ cm. Durata parcurgerii traiectoriei este de $1{,}52 \times 10^{-16}$ s, iar viteza electronului pe această traiectorie este de $2{,}188 \times 10^8$ cm·s^{-1}, reprezentînd 1/137,037 din viteza luminii. Forţa electrostatică între proton şi electron este de $8{,}238 \times 10^{-3}$ g·cm·s^{-2}. Energia de ionizare are valoarea 13,59 eV (1 eV = $6{,}242 \times 10^{11}$ erg · moleculă$^{-1}$), iar potenţialul electric (exprimat în volţi) are valoarea 17,219 V. Corecţia de antrenare a nucleului, în care se consideră rotirea concomitentă a protonului şi electronului în jurul centrului de masă al **a.**, conduce la o expresie similară a energiei, în care masa electronului este înlocuită cu masa redusă a **a.** :

$$\mu = \frac{Mm}{M+m}$$

în care M = masa protonului. Se obţine astfel o valoare a constantei R în bun acord cu cea experimentală. Sommerfeld consideră cazul mai general al traiectoriei electronului pe o elipsă în jurul protonului situat într-unul din focarele acesteia. Se introduce astfel un al doilea număr cuantic, secundar, notat k, cu condiţia $k \leqslant n$. Relaţia între semiaxele mare şi mică ale elipsei, a şi b, cu numerele cuantice este $b/a = k/n$. Calculul energiei electronului pe orbita staţionară efectuat în cadrul mecanicii relativiste conduce la expresia (m_0 = masa de repaus a electronului) :

$$W = -\frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2}{n^3}\left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right)\right]$$

în care α = constanta de structură fină = 1/137,037. O serie de constatări experimentale au impus introducerea unui alt număr cuantic secundar :

$$l = k - 1 = 0, 1, 2, \ldots, n-1.$$

Structura fină a liniilor spectrale ale hidrogenului a putut fi interpretată corespunzător de către Dirac făcînd calculul simultan al corecţiilor relativiste privind mişcarea orbitală şi de spin a electronului. Expresia energiei în starea staţionară este :

$$W = -\frac{Rch}{n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2}{n}\left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right)\right]$$

în care $j = l \pm s$ este numărul cuantic total (sau intern), iar s = numărul cuantic de spin al electronului = 1/2. S-a arătat că orientarea în spaţiu a planului oricărei orbite staţionare a electronului nu poate fi arbitrară, cuantificarea în spaţiu introducînd astfel un nou număr cuantic (magnetic) m, avînd $2l + 1$ valori, de la l, $l-1$, . . ., pînă la $-l$, trecînd prin valoarea zero. Cuantificarea în spaţiu a permis explicarea efectului Zeeman (scindarea liniilor spectrale emise de un izvor luminos supus acţiunii unui cîmp magnetic). Atît mişcarea orbitală a electronului cît şi cea de spin a acestuia provoacă apariţia unor momente magnetice. Momentul magnetic orbital al electronului este un multiplu al unei cantităţi elementare de moment magnetic, magnetonul Bohr-Procopiu (μ_B) :

$$\vec{\mu} = \mu_B \vec{k} = \frac{eh}{4\pi m_0 c}\vec{k}; \quad \mu_B = 9{,}274 \times 10^{-21} \text{ erg·G}^{-1}$$

Datele experimentale au condus la următoarea expresie pentru momentul magnetic asociat mişcării de spin a electronului :

$$\vec{\mu_s} = 2\mu_B \vec{s} \quad (s = \text{numărul cuantic de spin})$$

Interacţiunea între momentul magnetic orbital şi cel de spin ale electronului (interacţia spin — orbită) contribuie cu încă un termen la expresia energiei electronului în atomul hidrogenoid, care devine :

$$W = -Rch\frac{Z^2}{n^2} - R\alpha^2 ch\frac{Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{l} - \frac{3}{4n}\right) + \frac{1}{2}R\alpha^2 chZ^4\frac{j^2 - l^2 - s^2}{n^3 l^3}$$

Stările electronilor în **a.** cu mai mulţi electroni se pot descrie aproximativ pe baza modelului vectorial, în care se păstrează reprezentarea stărilor electronilor individuali din **a.** Starea întregului **a.** este determinată de totalitatea stărilor electronilor, cu luarea în considerare a interacţiunii acestora, modelul bazîndu-se pe generalizarea cuplării mărimilor vectoriale ale electronului întîlnite la hidrogenoid. Mişcarea fiecărui electron în **a.** se consideră ca avînd loc într-un cîmp electric efectiv cu simetrie sferică, creat de sarcina nucleară, ecranată de electronii aflaţi la distanţă mai mică sau egală cu a acestuia în raport cu nucleul. Expresia energiei electronului este, prin analogie cu cea a hidrogenoidului :

$$W = -Rch\frac{(Z-\sigma)^2}{n^2}$$

în care σ reprezintă corecţia de ecranare, care depinde şi de numărul cuantic secundar. Simetria sferică face ca numerele cuantice corespunzătoare proiecţiei momentului orbital şi celui de spin $m_l\hbar$ şi $m_s\hbar$, pe o direcţie arbitrară, să nu intervină în expresia energiei, ceea ce conduce la concluzia că există pentru fiecare electron $2(2l+1)$ stări independente, diferind

prin valorile m_l şi/sau m_s, dar avînd aceeaşi energie în absenţa unei direcţii privilegiate determinată de un cîmp magnetic sau electric. Se defineşte astfel gradul de degenerare al unui subnivel electronic :

$$g_l = 2(2l + 1)$$

care conduce la următoarea expresie a gradului de degenerare în raport cu nivelul caracterizat prin numărul cuantic principal n :

$$g_n = \sum_{l=0}^{l=n-1} g_l = 2n^2$$

(grad de degenerare = număr de stări avînd energie egală). În a. cu mai mulţi electroni energia fiecărui electron depinde de n şi l. Electronii caracterizaţi de aceleaşi valori pentru n şi l se numesc electroni echivalenţi. Notarea lor pentru numerele cuantice l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 . . . se face conform succesiunii : s, p, d, f, g, h, i . . . O stare se notează de ex. n= 2, l = 0 : 2s. Numărul de electroni echivalenţi într-un **a.** se notează ca exponent, iar distribuţia electronilor unui **a.** în stări caracterizate prin numerele cuantice n şi l constituie configuraţia electronică a **a.** Starea unui atom se reprezintă prin indicarea configuraţiei electronice a tuturor electronilor săi. Repartizarea electronilor pe diferite nivele (n dat) şi subnivele (n şi l date) este făcută în conformitate cu un principiu de importanţă fundamentală, enunţat de Pauli, principiul excluziunii, care precizează că, într-un **a.**, doi electroni nu pot fi caracterizaţi prin acelaşi ansamblu de patru numere cuantice (principal, secundar, magnetic şi de spin). În starea fundamentală a **a.** toţi electronii se află în stările energetice cele mai joase, cu respectarea principiului lui Pauli.

Tabelul 1

Configuraţia electronică a atomilor liberi în starea fundamentală

Număr atomic	Element	Configuraţia electronică
1	H	$1s^1$
2	He	$1s^2$
3	Li	He $2s^1$
4	Be	– $2s^2$
5	B	– $2s^22p^1$
6	C	– $2s^22p^2$
7	N	– $2s^22p^3$
8	O	– $2s^22p^4$
9	F	– $2s^22p^5$
10	Ne	– $2s^22p^6$
11	Na	Ne $3s^1$
12	Mg	– $3s^2$
13	Al	– $3s^23p^1$
14	Si	– $3s^23p^2$
15	P	– $3s^23p^3$
16	S	– $3s^23p^4$
17	Cl	– $3s^23p^5$
18	Av	– $3s^23p^6$
19	K	A $4s^1$
20	Ca	– $4s^2$
21	Sc	– $3d^14s^2$
22	Ti	– $3d^24s^2$
23	V	– $3d^34s^2$
24	Cr	– $3d^54s^1$
25	Mn	– $3d^54s^2$
26	Fe	– $3d^64s^2$
27	Co	– $3d^74s^2$

(continuare tabelul 1)

Număr atomic	Element	Configuraţia electronică
28	Ni	– $3d^84s^2$
29	Cu	– $3d^{10}4s^1$
30	Zn	– $3d^{10}4s^2$
31	Ga	– $3d^{10}4s^24p^1$
32	Ge	– $3d^{10}4s^24p^2$
33	As	– $3d^{10}4s^24p^3$
34	Se	– $3d^{10}4s^24p^4$
35	Br	– $3d^{10}4s^24p^5$
36	Kr	– $3d^{10}4s^2\,4p^6$
37	Rb	Kr $5s^1$
38	Sr	– $5s^2$
39	Y	– $4d^15s^2$
40	Zr	– $4d^25s^2$
41	Nb	– $4d^45s^1$
42	Mo	– $4d^55s^1$
43	Tc	– $4d^55s^2$
44	Ru	– $4d^75s^1$
45	Rh	– $4d^85s^1$
46	Pd	– $4d^{10}$
47	Ag	– $4d^{10}5s^1$
48	Cd	– $4d^{10}5s^2$
49	In	– $4d^{10}5s^25p^1$
50	Sn	– $4d^{10}5s^25p^2$
51	Sb	– $4d^{10}5s^25p^3$
52	Te	– $4d^{10}5s^25p^4$
53	I	– $4d^{10}5s^25p^5$
54	Xe	– $4d^{10}5s^25p^6$
55	Cs	Xe $6s^1$
56	Ba	– $6s^2$
57	La	– $5f^16s^2$
58	Ce	– $4f^26s^2$
59	Pr	– $4f^36s^2$
60	Nd	– $4f^46s^2$
61	Pm	– $4f^56s^2$
62	Sm	– $4f^66s^2$
63	Eu	– $4f^76s^2$
64	Gd	– $4f^75d^16s^2$
65	Tb	– $4f^96s^2$
66	Dy	– $4f^{10}6s^2$
67	Ho	– $4f^{11}6s^2$
68	Er	– $4f^{12}6s^2$
69	Tm	– $4f^{13}6s^2$
70	Yb	– $4f^{14}6s^2$
71	Lu	– $4f^{14}5d^16s^2$
72	Hf	– $4f^{14}5d^26s^2$
73	Ta	– $4f^{14}5d^36s^2$
74	W	– $4f^{14}5d^46s^2$
75	Re	– $4f^{14}5d^56s^2$
76	Os	– $4f^{14}5d^66s^2$
77	Ir	– $4f^{14}5d^76s^2$
78	Pt	– $4f^{14}5d^96s^1$
79	Au	– $4f^{14}5d^{10}6s^1$
80	Hg	– $4f^{14}5d^{10}6s^2$
81	Tl	– $4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
82	Pb	– $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
83	Bi	– $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
84	Po	– $4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
85	At	– $4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
86	Rn	– $4f^{14}\,5d^{10}6s^26p^6$
87	Fr	Rn $7s^1$
88	Ra	– $7s^2$
89	Ac	– $6d^17s^2$
90	Th	– $6d^27s^2$
91	Pa	– $5f^26d^17s^2$

(continuare tabelul 1)

Număr atomic	Element	Configurația electronică
92	U	$-5f^36d^17s^2$
93	Np	$-5f^46d^17s^2$
94	Pu	$-5f^67s^2$
95	Am	$-5f^77s^2$
96	Cm	$-5f^76d^17s^2$
97	Bk	$-5f^97s^2$
98	Cf	$-5f^{10}7s^2$
99	Es	$-5f^{11}7s^2$
100	Fm	$-5f^{12}7s^2$
101	Md	$-5f^{13}7s^2$
102	No	$-5f^{14}7s^2$
103	Lw	$-5f^{14}6d^17s^2$
104	Ku	$-5f^{14}6d^27s^2$
105	Ha	$-5f^{14}6d^37s^2$

Modelul vectorial al a. a permis explicarea spectrelor optice și de raze X ale tuturor elementelor din Tabelul Periodic, explicarea efectului Zeeman anomal și a efectului Stark (scindarea liniilor spectrale ale unui element cînd izvorul luminos este supus acțiunii unui cîmp electric). Pe baza acestui model a putut fi elaborată o explicație riguroasă a periodicității proprietăților chimice ale elementelor, reflectată în Tabelul Periodic. Tratarea cantitativă a stărilor energetice ale a. hidrogenoizi și a celor cu mai mulți electroni a putut fi efectuată în cadrul mecanicii cuantice moderne (mecanicii ondulatorii), care a permis și abordarea cantitativă a structurii nucleului a. În cazul a. de hidrogen, ecuația lui Schrödinger este :

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(W + \frac{e^2}{r}\right)\Psi = 0$$

în care ∇^2 reprezintă operatorul Laplacian :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Ecuația undelor se rezolvă relativ ușor prin trecerea la coordonate polare r, θ, φ, care au expresia :

$$z = r\cos\theta$$

$$x = r\sin\theta\cos\varphi$$

$$y = r\sin\theta\sin\varphi$$

Ecuația undelor în coordonate polare are expresia :

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\Psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(W + \frac{e^2}{r}\right)\Psi = 0$$

Soluția ei este de forma :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\,\theta(\theta)\,\Phi(\varphi)$$

și ea conduce la rezultatele cuprinse în Tabelul 2, care prezintă funcțiile de undă ale a. hidrogenoid în cazul valorilor $n = 1$ și $n = 2$.

Tabelul 2

Funcții de undă ale hidrogenoidului

$$\rho = \frac{Z}{a_0}r$$

$n=1,\ l=0,\ m=0$ $\quad \Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}$

$n=2,\ l=0,\ m=0$ $\quad \Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2-\rho)\,e^{-\frac{\rho}{2}}$

$n=2,\ l=1,\ m=0$ $\quad \Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho\,e^{-\frac{\rho}{2}}\cos\theta$

$n=2,\ l=1,\ m=\pm1$ $\quad \Psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho\,e^{-\frac{\rho}{2}}\sin\theta\cos\varphi$

$$\Psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho\,e^{-\frac{\rho}{2}}\sin\theta\sin\varphi$$

Soluțiile ecuației lui Schrödinger, Ψ, se numesc orbitali atomici și pătratul lor descrie distribuția spațială a densității electronice în jurul protonului. În fig. 2 este reprezentat orbitalul *s*, iar

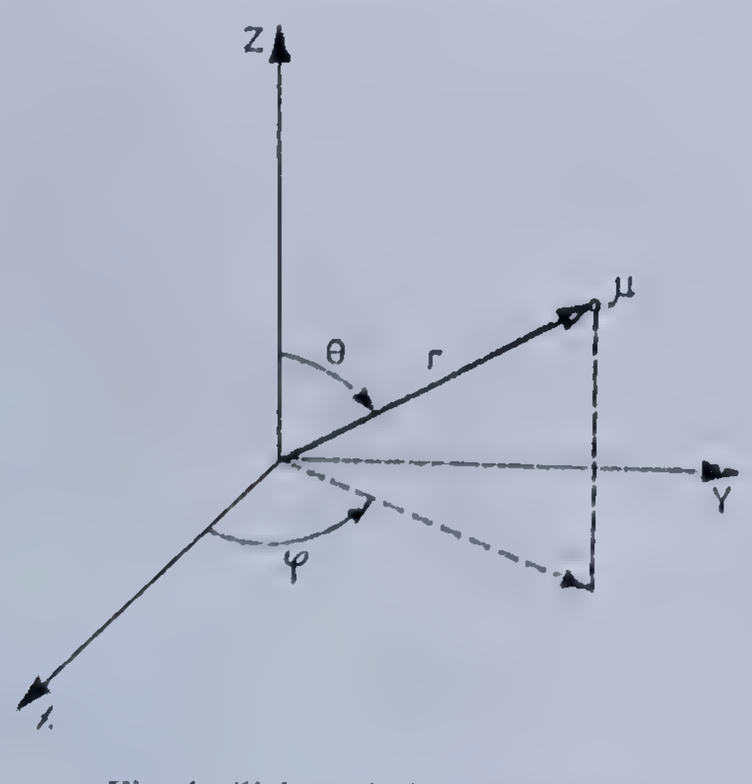


Fig. 1. Sistemul de coordonate

Fig. 2. Reprezentarea spațială a funcției $4\pi r^2\Psi^2_{1s}$

în fig. 3 sînt reprezentate grafic unele proprietăţi ale acestui orbital în funcţie de distanţa r. În fig. 4 sînt reprezentate dependenţele unghiulare ale funcţiunilor p_x, p_y şi p_z. Energia

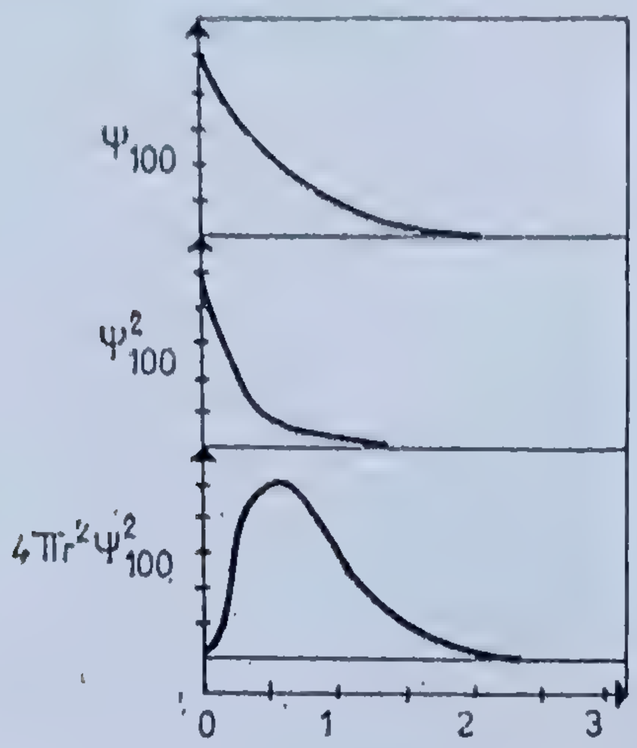


Fig. 3. Dependenţa de rază a funcţiilor Ψ_{100}, Ψ^2_{100} şi $4\pi r^2\,\Psi^2_{100}$ ale hidrogenului

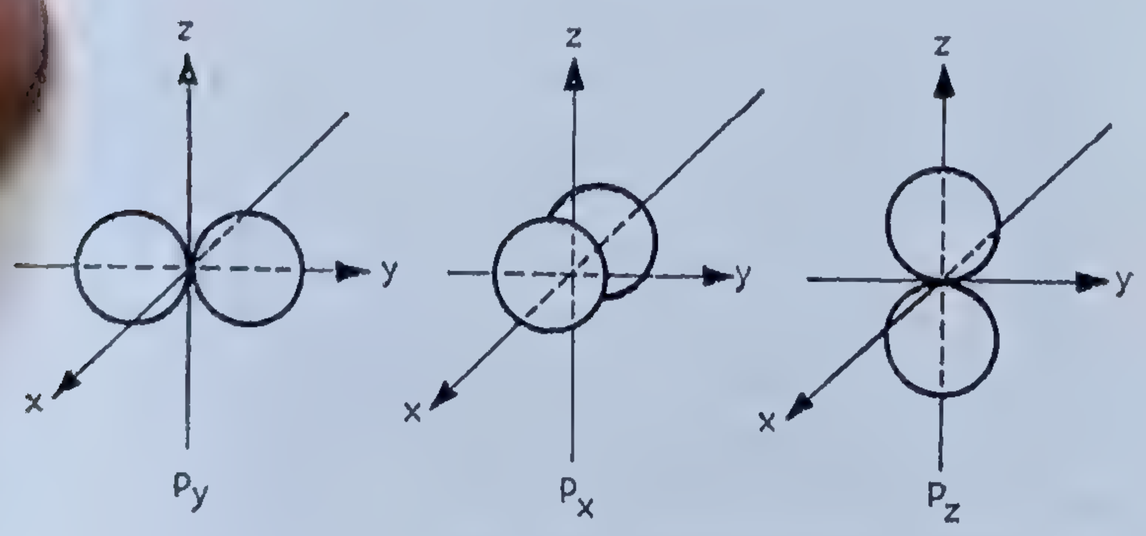


Fig. 4. Reprezentarea spaţială a funcţiei $4\pi r^2\,\psi^2_{2p}$

electronului în a. de hidrogen se găseşte şi pe această cale :

$$W = -\frac{2\pi^2\,\mu e^4}{h^2}\cdot\frac{1}{n^2}$$

Studiul a. cu mai mulţi electroni este dificil din cauză că ecuaţia undelor nu poate fi separată în ecuaţii monoelectronice, pentru a fi rezolvate ca în cazul hidrogenului. Din această cauză este necesar să se facă apel la metode de aproximaţie precum metoda perturbaţională şi cea a variaţiilor. O altă dificultate rezultă din necesitatea de a trata un sistem de microparticule identice (electroni) care în mecanica cuantică sînt caracterizate de o serie de proprietăţi specifice. Astfel, datorită relaţiei lui Heisenberg (relaţia de incertitudine), noţiunea de traiectorie a electronilor îşi pierde sensul. În mecanica cuantică particule identice îşi pierd complet individualitatea şi sînt indiscernabile. Acest principiu al indiscernabilităţii microparticulelor joacă un rol hotărîtor în studiul cuantomecanic al sistemelor constituite din particule identice. În cazul a. de heliu, operatorul hamiltonian are expresia :

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

cu care, rezolvînd ecuaţia undelor prin aplicarea metodei perturbaţionale, se ajunge la următoarea expresie a energiei (aproximaţia de ordin I) :

$$W = -2R\,ch\,(2)^2\frac{1}{n^2} + \iint \Psi^*_{(1,2)}\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\Psi^{\circ}_{(1,2)}\,d\sigma_1 d\sigma_2$$

în care partea a doua reprezintă energia de perturbaţie. Pe această cale au putut fi obţinute rezultate cantitative corespunzătoare pentru starea fundamentală şi stările excitate ale a. de heliu ($\Psi^{\circ}_{(1,2)}$ = funcţia de undă a atomului în aproximaţia de ordin zero).

Studiul a. cu mai mult de doi electroni s-a putut efectua prin diferite metode care ţin seamă de dificultăţile crescînde pe care le introduc multiplele interacţii dintre electroni în aceşti a. Dintre metodele utilizate în chimie se menţionează metoda lui Slater, bazată pe folosirea unor reguli semiempirice de calcul a corecţiilor pentru ecranarea sarcinii nucleare şi pentru numărul cuantic principal, precum şi metoda cîmpului autocoerent (Hartree-Fock), bazată pe un calcul iterativ.

V. şi *Nucleu atomic, Orbitali atomici, Tabelul Periodic al elementelor.*

Bibl. : Murgulescu, I. G., *Introducere în chimia fizică*, vol. I, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1976.

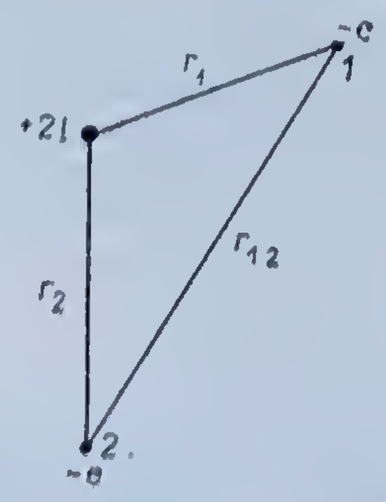


Fig. 5. Atomul de heliu

ATOMI DE RECUL. Reacţiile nucleare care au loc prin captura unui neutron, a unei particule încărcate sau prin interacţiunea fotonilor cu nucleele atomilor, moleculelor unor compuşi organici sau anorganici, sînt însoţite de efecte chimice cauzate de a. de r., denumiţi adeseori şi „atomi fierbinţi", datorită energiei mari de excitaţie (cinetice) ce o posedă în momentul formării lor. Definiţia a. de r. rezultă din modul cum aceştia se formează în reacţiile nucleare :

A. de r. *rezultaţi din reacţii* (n,γ)

Pentru prima dată, efectele chimice asociate reacţiilor nucleare au fost observate şi interpretate de Szillard şi Chalmers în 1934, purtînd ulterior numele acestor savanţi, sub denumirea de „efect Szillard-Chalmers".

În principiu, acest efect constă în următoarele : iradierea cu neutroni termici (particule încărcate sau fotoni) a unui compus organic sau anorganic ce conţine un element stabil conduce la o reacţie de captură a neutronului, însoţită de o eliberare a energiei de legătură a neutronului cu nucleul elementului respectiv. Energia este emisă sub formă de cuante gamma şi o parte din aceasta este cheltuită pentru transformări chimice, între care menţionăm ruperea legăturilor chimice şi formarea de radicali liberi şi molecule (atomi) excitate, după cum rezultă din schema următoare :

$$RX + {}^{1}_{0}n \rightarrow RX^* \rightarrow X^* + \dot{R} + \gamma_1 + \gamma_2 \qquad (1)$$

Astfel, prin captura neutronului de către elementul X se formează nucleul compus X* în stare de excitaţie şi care,

prin trecerea lui la starea fundamentală, produce o emisie de energie sub formă de cuante gamma. Acest proces, datorită energiei de recul, duce la ruperea legăturii chimice dintre R—X* și la formarea unui atom de recul X* și a unui radical R. Energia de recul, în acest caz, depășește de cîteva ori energia legăturii chimice, ceea ce determină ca ruperea legăturii chimice să se facă cu eliminarea forțată a atomului de recul din molecula RX. Energia de recul în cazul reacțiilor (n, γ) se calculează cu ajutorul formulei (2), în care M este masa atomului radioactiv rezultat în urma reacției (n, γ), v — viteza deplasării lui din moleculă, datorată reculului; E_γ — energia cuantei gamma și c — viteza luminii.

$$E_M = \frac{E_\gamma^2 \cdot 10^6}{1862\, M} = \frac{536\, E_\gamma^2}{M} \qquad (2)$$

Cele discutate mai sus reprezintă cazul cel mai simplu, cînd are loc emisia unei singure cuante gamma. În realitate, sînt foarte multe cazuri cînd se emit simultan mai multe cuante gamma. În astfel de situații, E_M depinde nu numai de numărul și energia cuantelor gamma, dar și de valoarea unghiului dintre direcțiile de propagare ale acestora.

Energia de recul este concentrată, la început, în atomul din care au fost emise cuantele gamma. Întrucît acest atom face parte dintr-o moleculă și, ca atare, energia se repartizează pe acea parte a moleculei unde este situat atomul de recul, provocînd o mișcare a acestuia în sens opus direcției de propagare a fotonilor emiși, acest atom se îndepărtează suficient de mult ca legătura lui chimică cu restul moleculei să se rupă. Astfel, parte din energia de recul este folosită pentru mișcările de rotație, oscilație și translație a moleculei, contribuind la creșterea energiei de excitație, care de fapt înglobează primele două tipuri de mișcare. Ținînd seamă de aceste fapte, putem considera că energia de recul E_M are două componente principale: energia de excitație E_{ex} și energia necesară mișcării de translație, adică energia cinetică E_c:

$$E_M = E_{ex} + E_c;\ E_{ex} = E_M - E_c = E_M - \frac{(M_X + M_R)v^2}{2} \qquad (3)$$

Conform legii de conservare a impulsului, cantitatea de mișcare a moleculei nedisociate este egală cu cea a atomului radioactiv, format prin reacția n, γ, după ce a fost reculat din moleculă:

$$Mv = (M_X + M_R)v \qquad (4)$$

$$v = \frac{Mv}{M_X + M_R}$$

Introducînd (4) în relația (3) se obține valoarea energiei de excitație a moleculei:

$$E_{ex} = E_M - \frac{M_X + M_R}{2}\left(\frac{Mv}{M_X + M_R}\right)^2 = E_M \frac{M_R}{M_X + M_R} \qquad (5)$$

Analizînd ecuația (5) din punct de vedere al distribuției energiei de excitație în moleculă se poate concluda:

a) În cazul cînd masa moleculei radical M_R este mult mai mare decît masa atomului de recul, adică $M_R \to \infty$, atunci $E_{ex} = E_M$ și practic toată energia de excitație este cheltuită la ruperea legăturii chimice R—X.

b) Cînd $M_R \ll M$ atunci $E_{ex} \sim 0$ și întreaga energie de excitație este transformată în energie cinetică. Astfel de exemple pot fi halogenurile și hidrurile unor metale grele,

A. de r. *prin reacție* (n, p)

Spre deosebire de reacția n, γ, în cazul reacției n, p nucleul compus trebuie să posede o energie de excitație suficient de mare, astfel ca aceasta să depășească energia barierei de potențial. În plus, în locul energiei atribuite cuantelor gamma, în acest caz energia de reacție Q este transmisă în mare parte atomilor de recul sub formă de energie cinetică. În ceea ce privește efectul chimic asociat reacției $^{14}N(n, p)^{14}C$, s-a determinat experimental că atomii de ^{14}C, în momentul formării lor, se află în stare de ioni negativi C^{4-}, care posedă o energie cinetică de 40 keV, ceea ce determină ca orice legătură chimică a carbonului radioactiv să fie ruptă și astfel acesta să părăsească molecula de origine. În urma ciocnirii cu atomii din vecinătatea locului de formare, **a. de r.**, ^{14}C, sînt oxidați pînă la starea neutră, la trecerea lor prin cîmpuri electrostatice ale atomilor vecini care îi „smulg" treptat cîte un electron, pierzînd astfel și din energia lor cinetică datorită ciocnirilor elastice cu atomii întîlniți pe direcția lor de propagare. În final, atomii de recul ^{14}C cînd ajung la energii cinetice de ordinul 25—10 eV devin specii instabile, ca de exemplu ioni sau radicali care interacționează cu moleculele vecine, formînd combinații chimice stabile.

A. de r. *prin reacție* (γ, n)

Energia **a. de r.** care se formează ca rezultat al reacțiilor (γ, n) este mult mai mare decît cea din cazul reacției (n, γ) și ca atare depășește simțitor energia legăturilor chimice ale oricărui atom din molecule. Astfel, asupra ruperii legăturii chimice exercită un rol important nu numai energia atomului de recul, ci și energia neutronului emis, ceea ce reprezintă un caz particular al efectului Szillard-Chalmers.

Retenția **a. de r.**

Atomii de recul obținuți prin reacțiile (n, γ), (n, p) și (γ, n) sau alte reacții nucleare pot fi izolați din matricea respectivă (substanța cristalină inițială) prin metode adecvate. Datorită unor factori obiectivi existenți ce acompaniază **a. de r.**, aceștia nu pot fi întotdeauna izolați în întregime, ci o parte este reținută în rețeaua cristalină a substanței de origine, în care s-au format. Raportul dintre numărul **a. de r.** care se află în forma chimică a substanței inițiale și numărul total al **a. de r.** formați în urma unei reacții se numește „retenție". Dintre factorii mai importanți ce determină retenția amintim următorii:

— o energie de recul insuficientă pentru ca atomii de recul să poată părăsi molecula inițială, deci să nu provoace ruperea legăturii chimice;

— anularea energiei atomului de recul cauzată de emisia simultană a unor cuante gamma de captură neutronică cu energii și o distribuție unghiulară care conduc la anularea impulsului;

— ciocniri neelastice în interiorul moleculei inițiale, care pot reduce la zero cantitatea de mișcare de translație (pierderea energiei cinetice);

— recombinarea **a. de r.** (speciilor foarte reactive sub formă de radicali liberi sau ioni) cu atomi din molecula de origine sau din alte molecule vecine etc.

Retenția poate fi de mai multe feluri: primară, secundară, terțiară și cuaternară, funcție de o serie de factori și procese ce influențează soarta **a. de r.**, ca aceștia să-și reducă mai mult sau mai puțin energia cinetică și astfel să fie reținuți în nodurile rețelei cristaline sau în cușca de reacție, ori să se recombine la sfîrșitul parcursului. Astfel, retenția se poate exprima prin relația:

$$R = \frac{n_1}{N_0} + \frac{n_2}{N_0} + \frac{n_3}{N_0} + \frac{n_4}{N_0} = R_1 + R_2 + R_3 + R_4 \qquad (6)$$

unde $n_1 \ldots n_4$ reprezintă numărul de **a. de r.** reținuți în forma chimică a substanței inițiale, iar N_0 — numărul total al **a. de r.** formați prin una din reacțiile nucleare (n, γ), (n, p), (γ, n). (Sin. *atomi fierbinți*).

ATOMIZARE, mecanism de formare a picăturilor dintr-un jet de lichid (v. *Picătură*). Deşi puţin înţeleasă teoretic, **a.** este larg folosită pentru realizarea dispersiilor gaz-lichid în diferite scopuri (uscare, arderea combustibililor lichizi, vopsire, cosmetice). Observaţii empirice au stabilit că ruperea jetului de lichid în picături se petrece într-o zonă situată la $15 \times d$ de sursa jetului (d : diametrul duzei). Diametrul picăturilor poate fi aproximativ calculat cu relaţia lui Weber :

$$D = 1{,}89\, D_j \left[1 + \frac{3\eta_L}{(\sigma_L \rho_L D_j)} \right]^{1/6} \qquad (1)$$

unde : D – diametrul picăturii ; D_j – diametrul jetului ; ρ_L – densitatea lichidului ; η_L – viscozitatea lichidului ; σ_L – tensiunea superficială a lichidului. De menţionat că divizarea lichidului nu încetează odată cu ruperea jetului, ci continuă cu divizări secundare ale particulelor de lichid deja formate. Formarea picăturilor în regim de atomizare impune pentru viteza relativă a lichidului faţă de gaz, U, următoarea condiţie :

$$U > 280\, \frac{\eta_L}{\rho_L D_j} \left[\frac{\eta_L}{(\sigma_L \rho_L D_j)^{1/2}} \right]^{-0{,}82} \qquad (2)$$

Fenomene paralele, cum ar fi apariţia vaporilor de lichid cînd jetul este injectat într-o incintă aflată la o presiune mai mică decît presiunea de vapori a lichidului, la temperatura de lucru, provoacă apariţia picăturilor foarte fine (de exemplu sprayurile cosmetice încărcate cu un lichid uşor volatil). Relaţiile matematice folosite în practica **a.** sînt relaţii empirice, datorită multitudinii factorilor implicaţi în procesul **a.** Spre deosebire de pînza de lichid dintr-un strat de umplutură, care e fundamental nestabilă, pînza de lichid realizată de un aparat de **a.** este stabilă. Cu toate acestea, divizarea are loc iar mecanismele posibile sînt :

1. Dezintegrarea marginilor pînzei de lichid, locul unde se manifestă forţele de tensiune superficială („centripete") şi energia cinetică a pînzei în extindere („centrifugă") ;
2. Turbulenţe locale provoacă mici fisuri, perforaţii în pînză, ce evolucază şi duc la apariţia fişiilor mari de lichid, care ulterior se sparg ;
3. Dezintegrarea undelor din pînza de lichid (v. fig. 1) ;

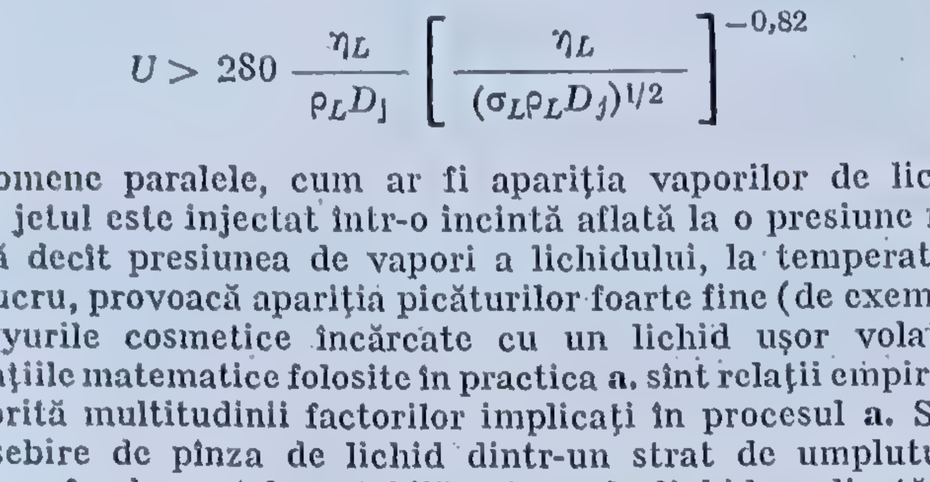


Fig. 1 Formarea picăturilor.

4. Descompunerea pînzei în zona sa de grosime mare, prin desprinderea zonelor de creastă ale undelor. Divizarea secundară este un fenomen de natura stabilităţii. Raportul mărimilor relative ale forţelor aerodinamice şi forţelor de tensiune superficială defineşte numărul (criteriul) lui Weber.

$$We = \frac{U^2 \rho_g D}{\sigma_L} \qquad (3)$$

şi poate atinge valori critice (4–20, depinzînd de timpul de contact). We are valoarea critică 4 la timpi de contact gaz-lichid lungi (> 10 s). Valorile obişnuite ale timpilor de contact sînt în domeniul milisecundelor. Un rol însemnat în divizarea secundară a lichidului îl au obstacolele solide (pereţi, grătare etc.). Fenomenul este în esenţă cel întîlnit la spargerea unei picături ce cade liber pe o suprafaţă solidă. Pentru fenomenele de transfer de masă şi căldură ce însoţesc şi în ultimă instanţă fac scopul **a.** v. *Uscare, Picătură.*

ATOMIZOR, dispozitiv pentru realizarea atomizării. Principiul constructiv al **a.** este dictat de necesitatea de a realiza o pînză de fluid ce se divizează printr-o succesiune de mecanisme în fişii de lichid care, la rîndul lor, prin divizare ulterioară, formează picături. Există o mare varietate de dispozitive ce caută să răspundă următoarelor criterii :

1) dispersie cît mai fină ;

2) dimensiuni de picături uniforme ;

3) consum energetic redus.

Consumul energetic necesitat de mărirea suprafeţei lichidului prin atomizare reprezintă cca 1% din consumul energetic al **a.** În afara duzelor cu diferite amenajări interioare (v. *Duze*), o atomizare uniformă se realizează folosind dispozitive principial diferite (discuri rotative ce împrăştie lichidul prin centrifugare). **A.** pot fi grupate în trei categorii principiale : 1) **A.** de presiune, de geometrie foarte diversă şi tocmai de aceea dificil de caracterizat prin relaţii matematice. Estimarea dimensiunilor de picături ale unui lichid este făcută folosind măsurători experimentale pentru sistemul apă-aer şi recurgînd la corecţii :

$$\frac{\overline{D}_{v,L}}{\overline{D}_v} = \left(\frac{\sigma_L}{73} \right)^{0{,}5} (\eta_L)^{0{,}2} \left(\frac{1000}{\rho_L} \right)^{0{,}3} \qquad (1)$$

unde : $\overline{D}_v$ – diametrul mediu de volum al picăturilor de apă ; $\overline{D}_{v,L}$ – diametrul mediu de volum al picăturilor de lichid ; σ_L – tensiunea superficială a lichidului, dyn.cm ; η_L – viscozitatea lichidului ; ρ_L – densitatea lichidului, kg/m³. Presiuni scăzute aplicate lichidului rezultă în alte regimuri de curgere decît atomizare (vînă de lichid nedivizată). Viteza de ieşire prin **a.** pentru a realiza atomizarea creşte cu viscozitatea Tot viscozitatea influenţează direct unghiul de deschidere al jetului dispersat.

2) **A.** rotative. În funcţie de viteza de rotaţie şi de proprietăţile lichidului sînt evidenţiate trei regimuri de operare. La viteze mici, divizarea lichidului are loc pe marginea discului rotativ. La viteze medii, fişii de lichid se desprind divizîndu-se ulterior. Cel de-al treilea regim corespunde vitezelor mari cînd în continuarea suprafeţei solide a discului se formează pînza de lichid care se rupe apoi după unul din mecanismele descrise.

3) **A.** cu două fluide. În acest caz, un gaz acţionează cu viteză asupra lichidului de dispersat. Mecanismele de formare a picăturilor sînt cele descrise, cu observaţia că în acest caz creşte rolul turbulenţelor locale, dificil de descris matematic. O estimare a diametrului Sauter, D_{32}, definit ca :

$$D_{32} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2}$$

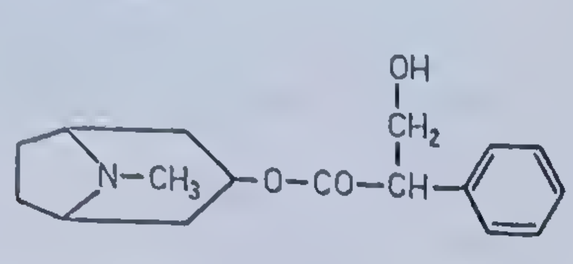
(n_i – numărul picăturilor de diametru d_i) este dată de :

$$D_{32} = \frac{1020}{U} \left(\frac{\sigma_L}{\rho_L} \right)^{0{,}5} + 597 \left(\frac{\eta_L}{\sqrt{\sigma_L \rho_L}} \right)^{0{,}45} \cdot \left(1000\, \frac{L}{Q} \frac{\rho_Q}{\rho_L} \right)^{1{,}5}, \ [\mu m] \qquad (2)$$

unde: $\frac{L}{G}$ – raport masic lichid-gaz; ρ_G – densitatea gazului, g/cm³.
V. și *Arzător, Granulare, Uscare.*

ATP (ACID ADENOSIN-5-TRIFOSFORIC) v. NUCLEOTIDE și NUCLEOZIDE.

ATROPINĂ, $C_{17}H_{23}NO_3$,

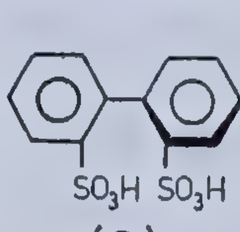


alcaloid care se găsește în cantitate foarte redusă în unele plante din familia *Solanaceae*, ca de exemplu *Atropa belladonna* (mătrăguna), *Datura stramonium* (ciumăfaie); după unii autori se formează în timpul extracției. Se prepară prin racemizarea hiosciaminei. Se prezintă ca o pulbere albă cristalină, p.t. 118°C, solubilă în solvenți organici, greu solubilă în apă și insolubilă în eter de petrol. Hidrolizează ușor în mediu alcalin, acid și chiar în apă. Formează săruri cristalizate cu diferiți acizi, dintre care, în terapeutică, se folosește în special sulfatul de atropină (1 mol H_2O), p.t. 149°C.
Din punct de vedere farmacodinamic, **a.** se fixează pe receptorii colinergici (M-colinoreactivi sau muscarinici, v. *Acetilcolină*) pe care îi blochează, împiedicînd formarea complexului receptor-acetilcolină, ceea ce determină o acțiune anticolinergică (antimuscarinică). Acțiunile sale se exercită asupra tuturor organelor și țesuturilor care conțin receptori colinergici de tip muscarinic (v. *Acetilcolină*), și anume scade secrețiile glandelor exocrine (salivare, nazale, lacrimale, ale căilor respiratorii, gastrice, pancreatice, sudoripare), relaxează mușchii netezi din esofag, stomac, intestin, vezică biliară, uter, uretere, vezică urinară, dilată pupila oculară.
A. a fost izolată în formă pură de Mein (1931). Ulterior, studii chimice și farmacologice au evidențiat acțiunea antimuscarinică (anticolinergică), la numeroase structuri derivați semisintetici sau de sinteză; astfel s-au obținut homatropină, anisatropină, isopropamid, tropicamid etc.
V. și *Acetilcolină, Antiparkinsoniene, Colinergice, Colinolitice.*

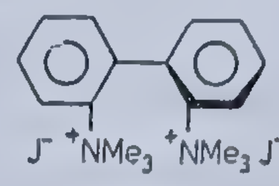
ATROPIZOMERIE, izomerie sterică determinată de împiedicarea rotației libere într-o moleculă neplană (de la cuvîntul grecesc *tropein* = a se roti și *a* = privativ). În 1922, Christie și Kenner au observat că acidul 6,6′-dinitrodifenic (**1**), obținut prin sinteză, se poate scinda în enantiomeri aplicînd metodele uzuale de rezoluție a amestecurilor racemice.

1

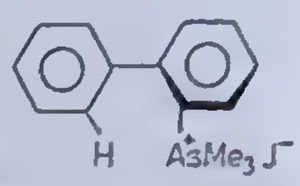
Compusul este aparent achiral, neavînd atomi de carbon asimetrici. Totuși, datorită volumului mare al substituenților, rotația liberă în jurul legăturii simple carbon–carbon este împiedicată și cele două nuclee benzenice nu pot adopta o poziție coplanară ca în molecula nesubstituită. Dacă substituenții din pozițiile 2,2′ și 6,6′ sînt diferiți, apar formele nesuperpozabile pe imaginea în oglindă (o axă de simetrie C_2, absența unui plan de simetrie). Efectul de enantiomerie este strict legat de împiedicarea rotației libere și prin urmare de volumul substituenților. Prezența în pozițiile 2,2′ și 6,6′ ale difenilului a unor substituenți mai puțin voluminoși fie că nu determină apariția a., fie că duce la compuși scindabili în enantiomeri, dar care se racemizează rapid, cu o viteză invers proporțională cu dimensiunea substituenților. Încercările de corelare cantitativă a vitezei de racemizare cu dimensiunea substituenților nu au dat rezultate concludente deoarece în momentul racemizării grupele substituente pot suferi compresiuni mari, iar unghiurile de valență pot fi deviate de la valorile normale. Unele date orientative se pot obține din calculul simplu al volumelor de interferență, bazate pe lungimea legăturilor, care au permis sinteza și separarea în enantiomeri a unui număr mare de derivați ai bifenilului. Dacă grupa substituentă din *orto* este suficient de voluminoasă, ea interferează chiar cu atomul de hidrogen din *o′* și împiedică rotația liberă. S-a reușit astfel separarea în antipozi optici a acidului *o,o′*-difenildisulfonic (**2**), a iodurii de *o,o′*-difenil-bis(trimetilamoniu) (**3**) și chiar a iodurii de 5′-bromodifenil-2-trimetilarsoniu (**4**), deși viteza de racemizare a acestor compuși este destul de rapidă.



(2)

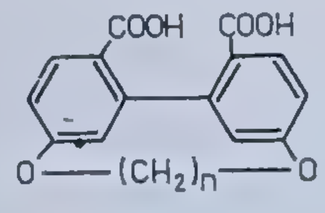


(3)



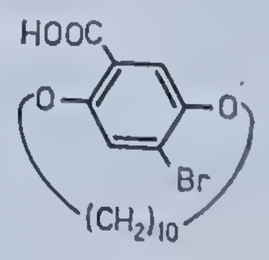
(4)

Împiedicarea rotației libere în jurul legăturii simple din bifenil se datora în exemplele discutate unor interferențe sterice. Împiedicarea rotației libere se poate produce și prin crearea unei punți metilenice fixate în pozițiile 5,5′ ale bifenilului (Adams, 1947):

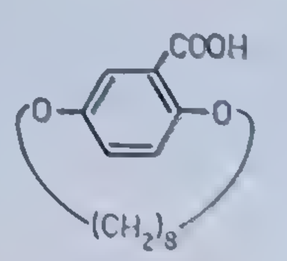


(5)

Dacă numărul de grupe metil este foarte mare (> 30) s-a prevăzut posibilitatea rotației complet libere. Cu cît lanțul este mai scurt, rotația va fi mai împiedicată și apare fenomenul de **a.** Timpul de înjumătățire al rotației optice care caracterizează stabilitatea enantiomerilor este 1955 min. la $n = 8$ și 1491 min. la $n = 10$. S-a observat activitate optică și la unii *ansa*-derivați ai hidrochinolului de tipul (**6**) și (**7**).

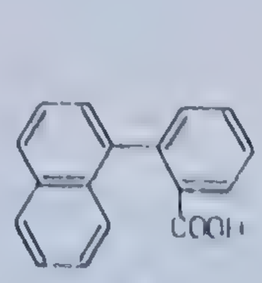


(6)

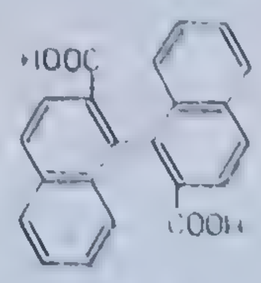


(7)

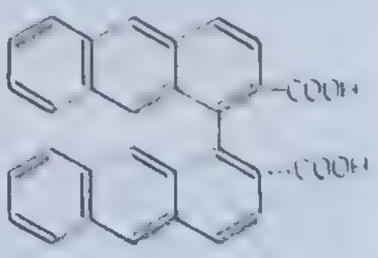
Alte exemple de atropizomerie determinate de interferența substituentului voluminos cu atomul de hidrogen se întîlnesc la derivați ai 1-fenilnaftalinei (**8**), 1,1′-dinaftilului (**9**) și 1,1′-diantranilului (**10**).



(8)

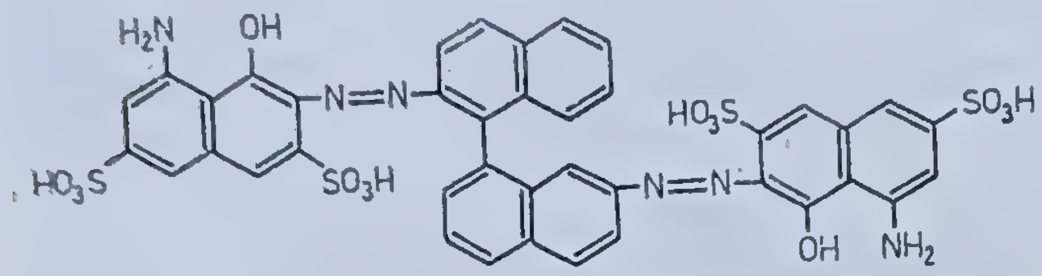


(9)



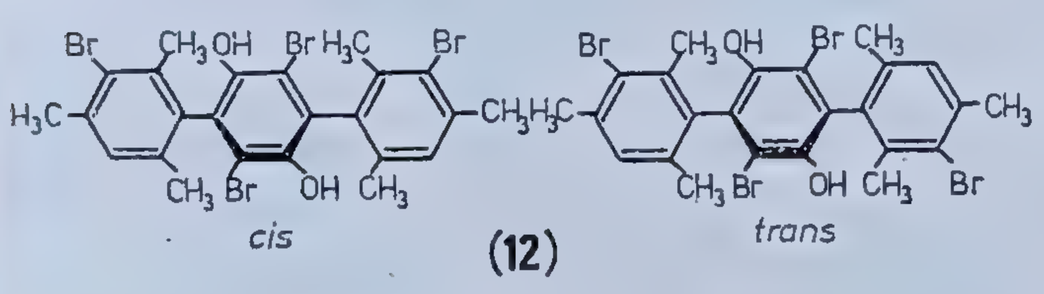
(10)

Chiar hidrocarbura 1,1′-dinaftil a putut fi separată în enantiomeri, dar se racemizează rapid, timpul de înjumătățire fiind de 13 min la 50°. Derivații 1,1′-dinaftilului constituie în prezent una din cele mai simple clase de compuși care se pot izola în formă optic activă prin scindări simple în enantiomeri. Astfel, colorantul bisazoic (11), obținut prin diazotarea 2,2′-diamino-1,1′-dinaftilului și cuplarea cu acid H, prezintă o rotație specifică remarcabil de mare, $[\alpha]_D = 323°$ (piridină):



(11)

În seria terfenilului s-a studiat a. în cazul compusului (12) Ciclul median prezintă un centru de simetrie și nu poate prezenta asimetrie moleculară, dar ciclurile marginale nu sînt coplanare datorită împiedicării rotației libere. Compusu



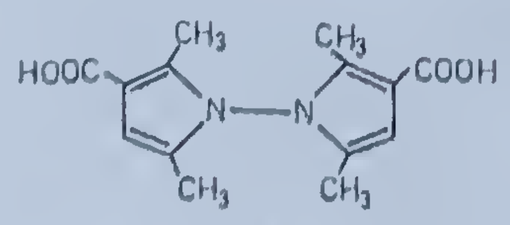
cis (12) trans

poate prezenta izomerie geometrică în raport cu planul ciclului median. Dintre izomerii geometrici, forma *cis* nu prezintă elemente de simetrie și a putut fi separată în enantiomeri. Izomerul *trans* are un centru de simetrie și nu poate prezenta activitate optică.

Derivații *N*-fenilpirolului nesimetric substituiți cu grupe voluminoase pot prezenta activitate optică datorită împiedicării rotației libere în jurul legăturii simple azot-nucleu benzenic, ex. (13):

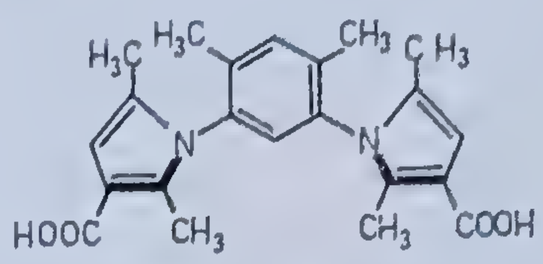
(13)

La fel se comportă și derivații *N,N′*-dipirilului (14):

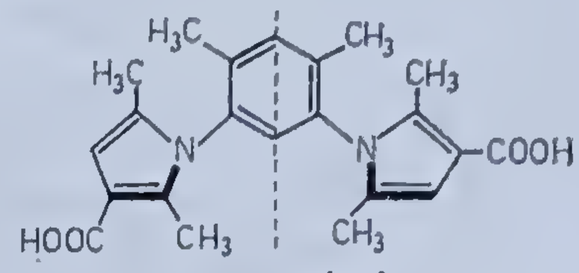


(14)

Derivații de 1,3-dipirilbenzen substituiți prezintă izomerie geometrică datorită frînării rotației libere, dar izomerul *trans* este în acest caz optic activ (*trans*-15), spre deosebire de izomerul *cis*, care conține un centru de simetrie și este optic inactiv (*cis*-15).

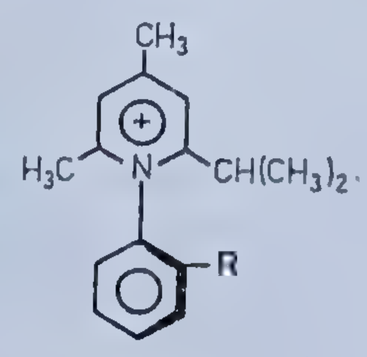


cis -(15)



trans -(15)

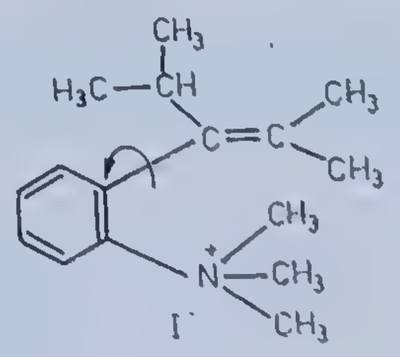
Sărurile de *N*-arilpiridiniu prezintă și ele chiralitate, pusă în evidență prin neechivalența grupelor diastereotope în rezonanța magnetică nucleară. Semnalele metililor izopropilici ai compusului (16)



(16)

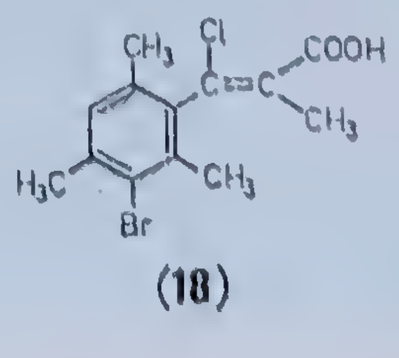
apar în compușii cu $R = CH_3$ sau F sub formă de cuadruplet (dacă ar exista rotație liberă, ar apărea sub forma dubletului normal izopropilic).

În derivații de stiren, dacă rotația liberă în jurul legăturii simple nucleu-dublă legătură este împiedicată, catena nesaturată nu va mai fi coplanară cu nucleul și va dispărea planul de simetrie al moleculei. La compusul (17) prezența grupei trimetilamoniu în *orto*

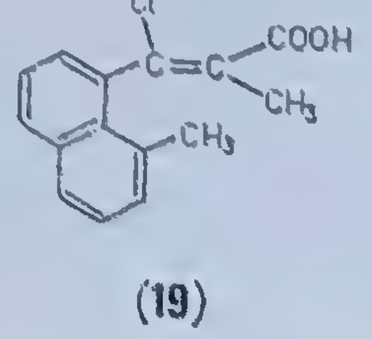


(17)

împiedică rotația în jurul legăturii simple, producînd asimetrie moleculară și activitate optică. Rezultate similare s-au obținut și cu compușii (18) și (19).

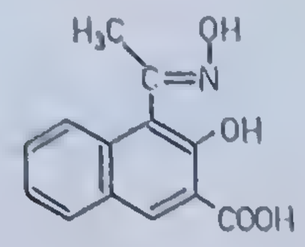


(18)

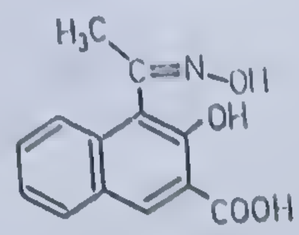


(19)

O aplicaţie interesantă a atropizomeriei este determinarea configuraţiei oximelor izomere ale acidului naftionic, α-(**20**) şi β-(**20**):

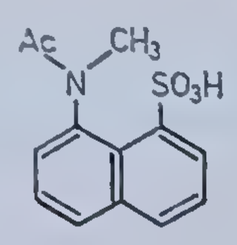


α-(**20**)

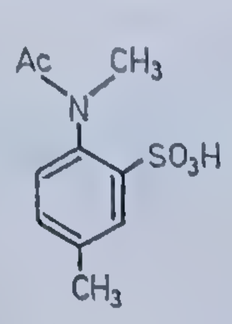


β-(**20**)

Oxima β-(**20**) având structură *sin* împiedică rotaţia liberă, ducînd la o structură neplană şi prezentînd activitate optică. Împiedicarea rotaţiei libere în jurul legăturii carbon—azot permite apariţia activităţii optice chiar la unele amine terţiare, de exemplu la compuşii (**21**) şi (**22**) (Mills, 1937; Adams, 1949).

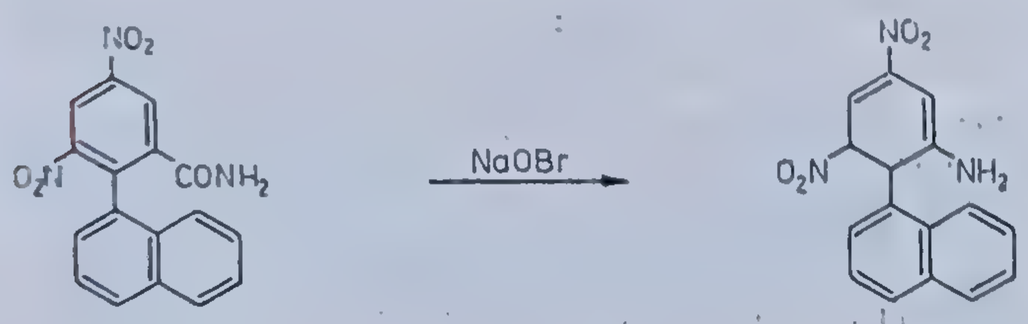


(**21**)



(**22**)

Fenomenul de a. s-a utilizat la elucidarea unor mecanisme de reacţie. S-a dovedit astfel că transpoziţia Hofmann a amidelor se face intramolecular (Kenyon, 1941). 3,5-Dinitro-2-naftilbenzamida (**23**) prezintă activitate optică datorită împiedicării rotaţiei libere. Amina (**24**) rezultată după tratarea cu hipo-



(**23**) (**24**)

bromit de sodiu îşi menţine activitatea optică, ceea ce dovedeşte că migrarea substituentului de la carbon la azot se face intramolecular, deoarece altfel ar fi trebuit să se producă racemizarea.

V. şi *Activitate optică*.

Bibl.: Angelescu, E. şi Cornea, F., *Probleme teoretice de chimie organică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969.

AUR, Au, element chimic, metal din grupa I secundară, *Z* 79, *A* 196,967, structura stratului electronic exterior $5d^{10}6s^1$, stări de oxidare 1+, 3+. Este cunoscut din vremuri preistorice, mult apreciat încă din antichitate, considerat metal nobil datorită rezistenţei sale faţă de agenţii chimici uzuali. Are un singur izotop stabil natural ^{197}Au şi se cunosc izotopii radioactivi artificiali ^{195}Au ($t_{1/2}$ 185 d) şi ^{198}Au ($t_{1/2}$ 2,686 d). Potenţialul de ionizare la Au^+ 0,22 eV. Se întîlneşte în natură în stare nativă, sub formă de pepite. Este un metal dispers, conţinutul în roci 5×10^{-7} %, în apa mării şi oceanelor cca 0,01—0,05 mg/t. Rareori formează zăcăminte de concentraţie însemnată. Forma nativă, cea mai importantă modalitate de apariţie în natură, conţine de obicei argint (5—30%), cupru (de la urme pînă la 20%), rareori metale platinice, seleu, telur. Combinaţiile naturale cele mai frecvente sînt telururi (calaverit, crenerit, silvanit). Importanţă industrială au zăcămintele care conţin 4—8 g a. la tonă; adeseori însoţeşte cuprul şi este prezent în minereuri polimetalice. Zăcăminte importante se găsesc în U.R.S.S. (Siberia, Transbaikal, Inkuţia, Kazahstan, Krasnoiarsk), Africa de Sud (peste 50% din producţia mondială), Canada, S.U.A., Australia, Zimbabwe, Ghana. În R. S. România se află în Transilvania şi se extrage la Brad, Gura Barza, Băiţa, Zlatna, Roşia Montană, Baia de Arieş, Săsar, Baia Sprie, Băluţ.

Obţinere. Separarea a. nativ din nisipuri şi minereuri se face prin metoda de gravitaţie şi flotaţie (fig. 1), prin amalgamare (v. Amalgam) şi elanurare. Minereul se macină, particulele mai grele se separă prin depunere în cîmp gravitaţional. Din concentrat, a. se separă apoi prin amalgamare, amalgamul

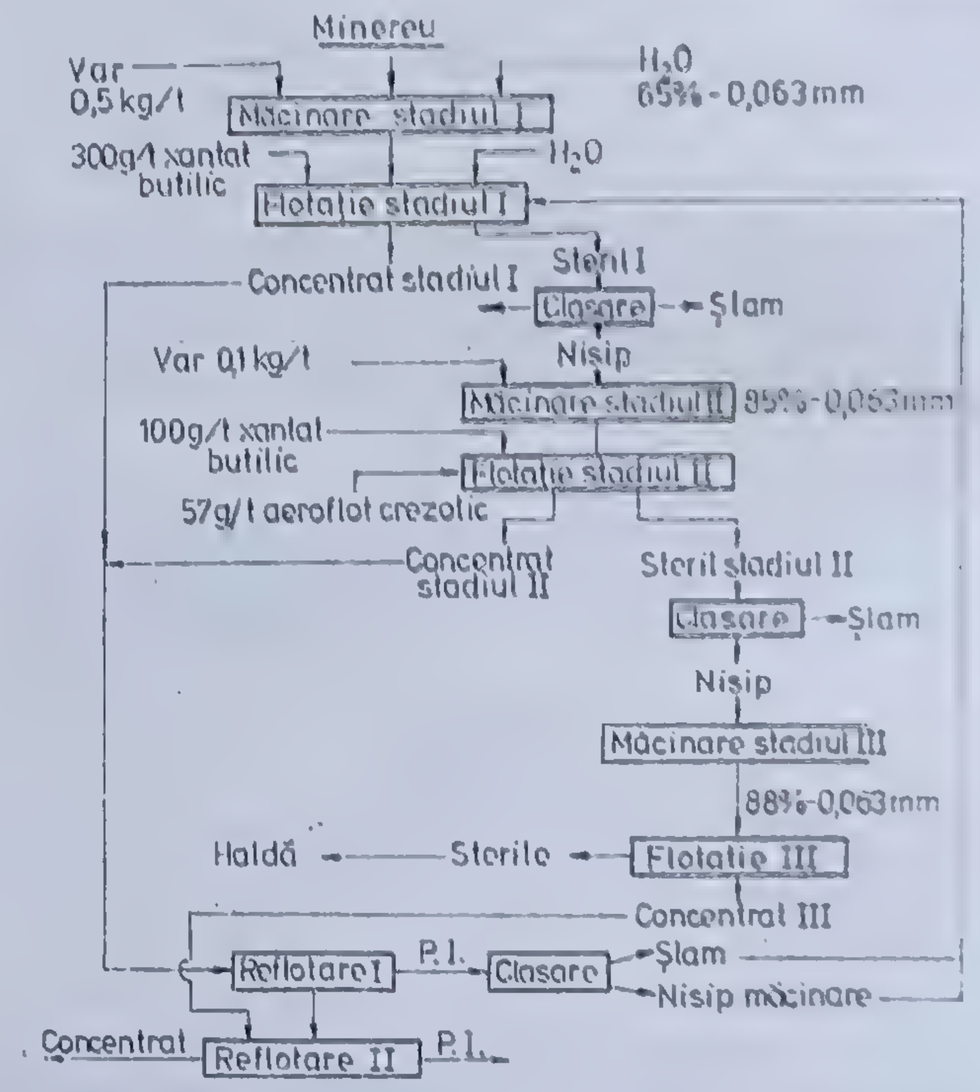


Fig. 1. Schema de flotaţie în trei stadii a minereurilor cu conţinut de Au şi Ag.

se supune distilării, uneori în vid, iar reziduul solid se topeşte şi se rafinează. Minereurile mai sărace se prelucrează prin elanurare, proces în care se tratează cu soluţie apoasă de NaCN, sub agitare, timp de 6—48 ore, în mediu alcalin de $Ca(OH)_2$ sau NaOH (0,02—0,05%). Din soluţii a. se depune cu zinc metalic după reacţia:

$$2[Au(CN)_2]^- + Zn \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2Au$$

Pulberea solidă se spală cu acid sulfuric, se topeşte şi se supune afinării (v. Elanurare).

A. se poate extrage din produse secundare de la prelucrarea cuprului şi plumbului. Din cuprul de convertizor, a. se extrage prin rafinare electrolitică. Nămolul ce conţine pe lîngă alte elemente şi 0,8—4,2% Au se tratează cu acid sulfuric pentru îndepărtarea arsenului, stibiului şi cuprului, iar reziduul obţinut (aliaj de a. şi argint) se cupelează. Pentru extracţia a. din produsele şi subprodusele de la metalurgia plumbului, unde se colectează între 10—2 000 g Au/t Pb brut, se folosesc două procedee:

— *procedeul Pattinson*, de cristalizare fracţionată a metalelor topite în amestec, pleacă de la temperaturi înalte. Prin răcire selectivă se separă cristale de plumb curat pînă la temperatura de 304°C, apoi un eutectic bogat în a. şi argint, care se prelucrează ulterior prin cupelare;

— *procedeul Parkes*, adăugînd plumbului topit brut mici cantităţi de zinc metalic (1—2%) şi coborînd temperatura sub cea de topire a zincului, la suprafaţa plumbului topit se separă o crustă de zinc în care se colectează cea mai mare parte de a. şi argint sub formă de compuşi intermetalici $AuZn$, $AuZn_3$, Ag_2Zn_3 insolubili în plumb, care se îndepărtează şi se supun cupelării.

Cupelaţia este un procedeu pirometalurgic de separare a metalelor nobile (Au, Ag) de impurităţile însoţitoare, prin oxidare sub acţiunea aerului cald. Operaţia se execută pe o vatră formată dintr-un material refractar poros (marnă şi cenuşă de oase), iar tangenţial se administrează un curent de aer fierbinte în prezenţa unui mare exces de aer. Toate metalele cu excepţia a. şi Ag se oxidează trecînd în zgura ce pluteşte deasupra aliajului de Au + Ag. Rafinarea a. se realizează în electrolizoare mici de porţelan (10—20 l), încălzite în exterior cu apă la 60—70°C. Electrolitul este format din clorură aurică 50—60 g Au/l şi 60—120 g HCl/l. În ţara noastră, rafinarea electrolitică a a. se realizează la Baia Mare.

Întrebuinţări. **A.** are valoare de tezaurizare valutară, se foloseşte în cataliză, la construcţia aparaturii de laborator speciale, rezistente la agenţi agresivi, aliaje, podoabe etc. Aliajele sale cu argintul şi platina se folosesc în electrotehnică şi electronică pentru contacte fine inoxidabile, în tehnica dentară, iar preparatele chimice de aur pentru băi de tonare în fotografie. Suspensiile coloidale de a. se utilizează pentru decorarea sticlei, a porţelanului şi ceramicii („purpura lui Casius" obţinută prin reducerea Au^{3+} cu Sn^{2+}), iar soluţiile coloidale de a. radioactiv se folosesc în radioterapie.

Identificare şi dozare. Calitativ, se pune în evidenţă prin precipitare din soluţiile Au(III) cu hidroxid de sodiu, cînd se formează un precipitat roşu-brun, solubil în exces de alcalii sau prin coloraţia pe care o dă cu pararozanilina. Reducîndu-se uşor la metal cu $SnCl_2$, sulfat de hidrazină, poate fi pus în evidenţă şi pe această cale. Din minereuri, se determină şi pe cale uscată prin topire cu un colector (plumb), după care proba se dizolvă în acid azotic, iar a. rămas se cîntăreşte direct. Alte determinări cantitative se bazează pe titrarea potenţiometrică a Au(III) cu $SnCl_2$, sau pe determinarea fotocolorimetrică folosind ca reactiv *o*-toluidina, benzidina, *p*-dimetilaminobenzilidenrodamina, precum şi prin metode polarografice şi spectrale.

Proprietăţi fizice şi chimice. **A.** este un metal galben, strălucitor, cristalizează în reţea cubică centrată pe feţe cu $a = 4{,}0704$ Å, raza atomică 1,44 Å, raza ionică Au^+ 1,37 Å, Au^{3+} 0,85 Å, d 19,32, p.t. 1 063°C, p.f. 2 947°C, căldura de topire 3,06 kcal/at.g., căldura de evaporare la p.f. 81,8 kcal/at.g., căldura specifică 0,0316 cal/g.grad (între 0—100°C), coeficient de dilatare liniară $14{,}2 \times 10^{-6}$ (între 0—100°C), conductibilitate termică specifică 0,744 cal/cm·s·grad, rezistivitate $2{,}25 \times 10^{-6}$ ohm·cm (la 20°C). Rezistenţa electrică scade mult cu temperatura. Este diamagnetic, susceptibilitate atomică -30×10^{-6} la temperatura camerei. Foarte ductil şi maleabil, se poate trage în foi subţiri de 8×10^{-5} mm, transparente (de culoare albastru-verzuie). Are modulul de elasticitate 7 900 kg/mm², duritate 2,5 în scara Mohs, 18 kg/mm² în scara Brinell. A. este puţin reactiv din punct de vedere chimic, metal nobil. Nu se oxidează la aer, nu e atacat de halogeni la rece, nu reacţionează nici la cald cu oxigenul, hidrogenul, azotul şi carbonul. Reacţionează cu clorul la 140—150°C formînd $AuCl_3$, iar la 180—190°C aceasta se descompune formînd AuCl. Formează aliaje cu multe metale. De exemplu cu Ag formează soluţii solide, conţinînd compusul AgAu în restul metalului (60—70% Au). Cu paladiu formează soluţii solide continui. Formează combinaţiile solide CuAu şi Cu_3Au şi aliaje de compoziţie variabilă. Cu platina se aliază numai între anumite limite. Se mai cunosc aliaje binare cu Sb, Pb, Bi, Sn şi compuşi solizi de tipul MgAu, Mg_3Au, Mg_5Au_2, Mg_3Au, $ZnAu_3$, ZnAu, Zn_3Au, Te_2Au, Na_2Au, $NaAu_2$. Formează amalgame. În soluţii apoase, a. are potenţial de electrod Au^0/Au^+ $E_0 = 1{,}68$ V, Au^0/Au^{3+} $E_0 = 1{,}50$ V. Nu se dizolvă în alcalii, nici în acizii comuni (sulfuric, azotic, clorhidric, fluorhidric, acizi organici), dar se dizolvă în amestecuri HNO_3 + 3 HCl (apă regală), H_2SO_4 + HNO_3, H_2SO_4 + + $HMnO_4$ şi în acid selenic fierbinte. Cel mai uşor, este solubilizat de apa regală:

$$Au + HNO_3 + 3\,HCl = AuCl_3 + 2\,H_2O + NO$$

din soluţia obţinută depune la evaporare $H[AuCl_4] \cdot 3\,H_2O$. În soluţii alcaline de cianuri în prezenţa oxigenului din aer, se dizolvă cu formarea unei combinaţii complexe:

$$2Au + 4\,CN^- + H_2O + 1/2\,O_2 = 2[Au(CN)_2]^- + 2\,OH^-$$

Efecte fiziologice. **A.** nu este un element vital pentru organism, a. şi combinaţiile sale nu sînt toxice, dar se cunosc plante care extrag metalul din sol concentrîndu-l (în frunze şi tulpină). Compuşii tiolici ai a., de ex. tiomalatul de a. şi derivatul tioglucozei, sînt biologic activi şi se folosesc ca preparate antiinflamatorii în tratarea poliartritei, iar soluţii coloidale de a. radioactiv se injectează în zonele cu tumori canceroase pentru iradieri locale.

Compuşi. **A.** este trivalent şi monovalent în compuşii săi. Combinaţiile a. trivalent sînt mai puţin stabile şi se descompun uşor sau se reduc pînă la metal.

— *Halogenuri.* Sînt combinaţii puţin stabile în ambele trepte de oxidare, 1+ şi 3+. *Monohalogenurile* sînt colorate în galben, practic insolubile în apă, iar în soluţii de halogenuri alcaline suferă disproporţionare, dizolvîndu-se parţial:

$$3\,AuX + MX = M[AuX_4] + 2\,Au$$

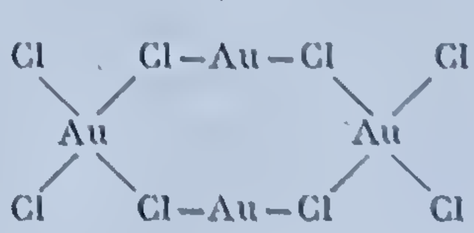
Se descompun fie prin disproporţionare:

$$3\,AuX \rightarrow AuX_3 + 2Au$$

fie prin eliberarea halogenului:

$$2\,AuX_3 = 2\,Au + 3\,X_2$$

Se prepară prin descompunerea trihalogenurilor corespunzătoare: AuCl la 185°—200°C, AuBr la 140°C, AuI la temperatura camerei. O clorură de a. tetrameră Au_4Cl_8, conţinînd doi atomi de Au(III) şi doi atomi de Au(I):



se obţine prin reacţia:

$$Au_2\,Cl_6 + 2\,Au(CO)Cl \rightarrow Au_4Cl_8 + 2\,CO$$

şi are structură ciclică. *Trihalogenurile* a. sînt solubile în apă, avînd tendinţa de a hidroliza:

$$Au^{3+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons AuO(OH) + 3\,H^+$$

Clorura şi bromura dimerizează Au_2X_6. Se descompun termic în monohalogenuri:

$$AuX_3 = AuX + X_2$$

Formează uşor combinaţii complexe. Reprezentanţii principali sînt: AuF_3 — pulbere portocalie, uşor hidrolizabilă, se descompune în elemente la 500°C, se obţine prin reacţia dintre a. metal şi BrF_3. Clorura, $AuCl_3$, se prezintă sub formă de ace roşii, higroscopice, d 4,67, p.t. 288°C (sub presiune de

clor gazos). Este dimeră, Au_2Cl_6, în stare solidă și în fază de vapori, solubilă în apă (68 g în 100 g apă) și în eter. Formează cloroaurați, $[AuCl_4]^-$, în soluții clorhidrice. Se obține prin clorurarea a. la 180°C. Bromura, $AuBr_3$, pulbere roșie brună, solubilă în apă și eter. Iodura, AuI_3, pulbere verde închisă, aproape insolubilă în apă, se descompune ușor în AuI, la temperatura camerei.

— *Oxizi și hidroxizi.* Se cunosc Au_2O și Au_2O_3, care se obțin indirect, prin încălzirea hidroxizilor AuOH și $Au(OH)_3$. Hidroxizii se formează din soluții de cloruri cu carbonați alcalini sau $Mg(OH)_2$. Oxidul Au_2O este o pulbere violetă gri, se descompune la 200°C în elemente. Oxidul Au_2O_3 este o pulbere neagră-brună. Hidroxizii se dizolvă în alcalii, formînd *auriți* și *aurați*. Auriții nu se pot izola; aurații conțin anionii $[Au(OH)_4]^-$ și $[Au(OH)_5]^{2-}$. Prin acțiunea amoniacului asupra soluției de $AuCl_3$ se obține un compus exploziv $Au_2O_3(NH_3)_4$. În săruri ale metalelor alcaline, ca $Cs_4[Au_4O_4]$, au fost puși în evidență, în stare solidă, anioni $[Au_4O_4]^{4-}$.

— *Sulfuri.* Nu se formează din elemente, dar se pot precipita cu H_2S. Din soluții de cianuri precipită Au_2S, pulbere brună închisă, iar $Li[AuCl_4]$ solid, la 10°C, formează cu H_2S sulfura Au_2S_3, pulbere neagră. Se descompun ușor în elemente, între 100—240°C.

— *Săruri.* Sărurile de Au^+ sînt nestabile și disproporționează ușor la Au^{3+} și Au°, dar formează ușor combinații complexe, mai stabile, de exemplu $K[Au(CN)_2]$. Sărurile Au^{3+} se pot obține dizolvînd $Au(OH)_3$ în acizi; de asemenea formează combinații complexe, de exemplu $K[AuCl_4]$, $K[Au(SCN)_4]$, $K[Au(NO_3)_4]$, cu structură plan pătrată. Sulfatul nu se poate obține, dar seleniatul $Au_2(SeO_4)_3$ este stabil.

— *Compuși coordinativi.* Cea mai răspîndită combinație coordinativă a aurului trivalent este $H[AuCl_4]$, acidul tetracloro-auric, care formează hidrații $H[AuCl_4].4\,H_2O$ și $H[AuCl_4].3\,H_2O$. La 120° C se deshidratează și pierde HCl formînd $AuCl_3$. Este solubil în apă, alcooli, eter și se obține dizolvînd a. în apă regală. Se extrage din soluții apoase în eter. Se cunosc și acizii complecși $H[AuBr_4]$ și $H[AuI_4]$. Complecșii a. trivalent au geometrie plan-pătrată, observată în $[AuBr_4]^-$, $R_3P.AuX_3$ și alți compuși. Rareori ating număr de coordinare 6, ca în ionul $[AuBr_6]^{3-}$. În combinații complexe, a. poate atinge valența (gradul de oxidare) 5+, ca în $[Xe_2F_{11}]^+[AuF_6]^-$, dar asemenea compuși sînt excepții. Se cunosc numeroase combinații complexe cu fosfine, arsine și tioeteri. Mai puțin obișnuite sînt combinațiile care conțin clusteri poliatomici de a., ca de exemplu $Au_{11}I_3(PR_3)_7$ ($R = p\text{-}ClC_6H_4$) sau $Au_{11}(SCN)_3(PR_3)_7$ ($R = C_6H_5$), obținute prin reacția de reducere a $(R_3P)AuX$ cu $NaBH_4$; se mai pot cita cationii polinucleari $[Au_6(PR_3)_6]^{2+}$ și $[Au_9(PR_3)_8]^{3+}$.

— *Compuși organometalici.* Derivații trisubstituiți AuR_3 ($R = CH_3$, C_6H_5 etc.) se obțin din $AuCl_3$ și derivați litiu-organici, LiR, și sînt stabili numai la temperaturi joase. Prin complexare cu fosfine, compușii Au(III) devin mai stabili, de exemplu $(CH_3)_3Au.P(C_6H_5)_3$. Compușii cu $R = C_6F_5$ și C_6Cl_5 sînt mai stabili. Se cunosc organohalogenuri, R_2AuX și $RAuX_2$ care dimerizează, precum și anioni tetrasubstituiți, de exemplu $[Au(C_6F_5)_4]^-$ sau $[R_2Au(OH)_2]^-$, $[R_2AuBr_2]^-$ ($R = CH_3$) Derivații Au(I) sînt de obicei obținuți sub formă de complecși RAu·L, unde L este fosfină, tioeter sau izonitril.

Bibl.: Puddephatt, R. J., *The Chemistry of Gold*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1978; Schmidbaur, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1976, 728; *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Au. Gold*, Berlin, 1974—1979 (3 volume); *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Organogold Compounds*, Berlin, 1980; Marcu, G., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Spacu, P., Gheorghiu, C., Stan, M., Brezeanu, M., *Tratat de Chimie Anorganică*, Ed. Tehnică, București, 1978, vol. 3.

AURAȚI v. AUR.

AUTACOIDE, substanțe cu structuri chimice diferite, care se găsesc în organism, sub formă liberă (ca atare) sau sub formă legată (inactivă), sau ca precursori, și care participă la unele procese fiziologice sau intervin în unele procese patologice (inflamații, fenomene alergice). Numele lor provine de la cuvintele grecești *autos* și *akos* (substanță activă). Sînt cunoscute ca a. următoarele substanțe: amine biogene (histamină, serotonină), polipeptide-chinine (bradikinină, kalidină, angiotensină), prostaglandine, encefaline. A. au acțiuni multiple, manifestate în doze mici. Antagoniștii lor au mare utilitate terapeutică (antihistaminice, antiserotoninice, inhibitor de kalicreină)

V. și *Antihistaminice, Antiserotoninice, Chinine, Encefaline Histamină, Kalicreină, Prostaglandine, Serotonină.*

AUTOAPRINDERE, fenomen produs în amestecuri de combustibili cu aer sau oxigen din cauza ridicării temperaturii la o valoare ce permite declanșarea și întreținerea arderii fără sursă externă de foc. Temperatura de a. se determină experimental. În tabelul 1 se dau temperaturile de a. pentru

Tabelul 1

Temperaturile de autoaprindere pentru cîteva substanțe combustibile

Combustibilul	Temperatura de autoaprindere, °C	
	în aer	în oxigen
Hidrogen	580—590	580—590
Oxid de carbon	644—658	637—658
Metan	650—750	556—700
Etan	520—630	520—630
Propan	—	490—570
n-Pentan	579	292
n-Hexan	520	286
n-Octan	458	—
Izooctan	561	—
Etilenă	545	500—519
Acetilenă	406—440	416—440
Benzen	656	639
Toluen	633	582
Naftalină	—	602
Alcool metilic	—	555
Alcool etilic	558	425
Glicerină	500	414
Fenol	715	574
Eter etilic	343	178
Motorină	cca 336	cca 270
Lampant	cca 295	cca 270
Cărbune brun (praf)	150—170	—
Cocs de gaz	450—500	—
Cocs metalurgic	600—700	—
Grafit	700—850	—

diverși produși combustibili. O valoare redusă a temperaturii de a. rezultă într-o întîrziere mică la a. a combustibilului respectiv. Acest efect este urmărit la motoarele cu autoaprindere (Diesel). Fenomenul de a. este un rezultat al concentrărilor energetice din amestecul combustibil. Procese de suprafață, cum ar fi cataliza, reduc temperatura de a. mărind pericolul de incendiu, datorită stării energetice speciale a moleculelor adsorbite pe suprafața catalizatorului.

V. și *Inflamabilitate, Motor Diesel, Depozitare, Aerosoli.*

AUTOCLAVĂ, recipient închis etanș, în care au loc procese fizico-chimice în condiții severe de presiune și eventual temperatură. A. poate opera în regim staționar sau nestațio-

nar; este prevăzută cu racorduri de alimentare, golire, scurgere, de instalare a prizelor de temperatură, presiune, probe de compoziție. Poate fi echipată cu suprafețe de transfer termic pentru încălzire sau răcire (manta exterioară, serpentine interioare, ambele sisteme). Pentru procese la scară mică și în condiții extreme de presiune, neajunsurile ridicate de etanșeitatea presetupei sînt îndepărtate prin renunțarea la agitator interior și mișcarea din exterior a a. (prin vibrare mecanică, de ex.). Pentru protejare anticorozivă a. se construiește sau se placează cu materiale rezistente (oțeluri aliate, cauciuc, email). Se citează utilizarea a. în biotehnologie, în procese de hidroliză, sterilizare, alte procese microbiene și enzimatice.

AUTOCORELAȚIE, funcție ce caracterizează procesele aleatoare. Deoarece studiul proceselor aleatoare se rezumă de multe ori la o singură înregistrare (realizare) $x(t)$, au fost dezvoltate metode de estimare a valorii medii $m_x(t)$ și funcției de autocorelație $R_{xx}(\tau)$ folosind numai realizarea disponibilă :

$$m_x(t) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} x(t)\mathrm{d}t \qquad (1)$$

$$R_{xx}(\tau) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} x(t+\tau)x(t)\mathrm{d}t \qquad (2)$$

Evident, notația $x(t)$ este formală, căci valorile lui x nu sînt cunoscute aprioric la diferite momente. Se pun în evidență totuși cîteva proprietăți importante ale funcțiilor de a. 1) Funcția $R_{xx}(\tau)$ este pară :

$$R_{xx}(\tau) = R_{xx}(-\tau) \qquad (3)$$

2) $$|R_{xx}(\tau)| < R_{xx}(0),\ \forall\ \tau \neq 0 \qquad (4)$$

3) $$R_{xx}(\tau) \geqslant 2\mu^2 - R(0),\ \mu\text{: media procesului} \qquad (5)$$

4) Dacă varianța procesului σ_x^2 e finită și $\tau \to \infty$, măsurătorile instantanee (t), $x(t-\tau)$ devin necorelate și

$$R_{xx}(\tau) \to \mu^2 \qquad (6)$$

Pentru procese ergodice :

$$R_{xx}(\tau) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} x(t)x(t+\tau)\,\mathrm{d}t \qquad (7)$$

căci în asemenea procese întreaga informație statistică despre proces e integral conținută de fiecare realizare $x(t)$ în parte și cunoașterea unei realizări implică cunoașterea întregii statistici a procesului. De exemplu, în experiențele cu trasori, studierea traseului urmat de o moleculă de trasor într-un număr mare de experiențe sau studierea unui mare număr de molecule într-un singur experiment duc la aceleași concluzii statistice.

AUTODESCĂRCARE, fenomen parazit ce intervine în timpul depozitării (repausului) pilelor galvanice primare sau secundare. Se datorează unor reacții paralele cu REMA (vezi REMA) soldate cu epuizarea (coroziunea) speciei/speciilor electrochimic active de la unul din electrozi sau ambii electrozi ai pilelor. A. contribuie la micșorarea randamentului de conversie electrochimică a energiei și se recomandă minimizarea ei prin soluții specifice pilei galvanice (de exemplu amalgamarea zincului în pila Leclanché, alierea plumbului din acumulatorii acizi cu diverse metale etc.).

AUTOMATIZARE, dotarea cu mecanisme automate, în vederea efectuării unor operații fără participarea nemijlocită a omului. Se pot automatiza aparate, agregate, etape sau chiar procese tehnologice. A. este precedată de mecanizare (diferența este doar de nuanță) și se dezvoltă în timpul revoluției industriale din sec. al XVIII-lea. Rudimente ale mecanizării se semnalează în antichitate și în evul mediu (roata, morile de vînt sau de apă, roțile dințate din lemn etc). Apariția mecanismelor, a unor procese tehnologice noi și disponibilitatea puterii a facilitat răspîndirea largă a mecanizării. La începutul secolului nostru, tubul electronic al lui Fleming (1904) oferă posibilități noi a., pentru ca după vreo 4—5 decenii tranzistoarele să revoluționeze întreaga activitate legată de a. Principalele operații dintr-o uzină sînt : manipularea materialelor, transformarea tehnologică, controlul operațiilor și proiectarea ; integrarea lor perfectă într-un tot armonios se realizează prin a. (Harder, 1936). După Goodman (1956), a. reprezintă tehnologia muncii mecanizate, în care metodele de manipulare, tehnologiile și proiectarea sînt integrate pentru realizarea unui lanț de operații autoreglate. Scopul final constă în valorificarea superioară a resurselor umane și materiale. A. comportă un sistem tehnologic (inclusiv proiectarea lui), sistemul de manipulare mecanică, echipamentul de senzori și sistemul de reglare. Teoria reglării a fost fundamentată în sec. al XIX-lea de Maxwell, dar înțelegerea valorii ei se semnalează de-abia după 1930.

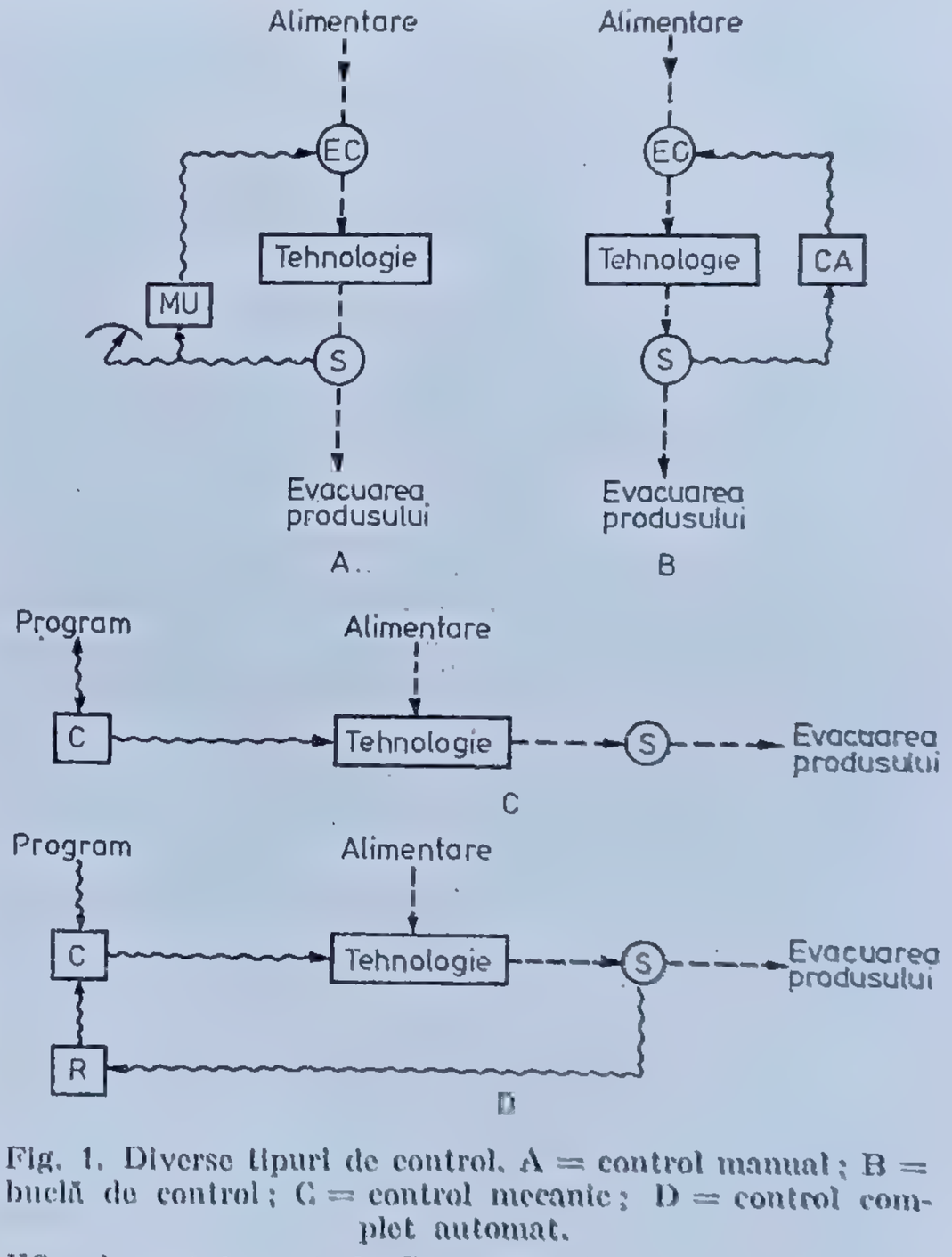


Fig. 1. Diverse tipuri de control. A = control manual ; B = buclă de control ; C = control mecanic ; D = control complet automat.

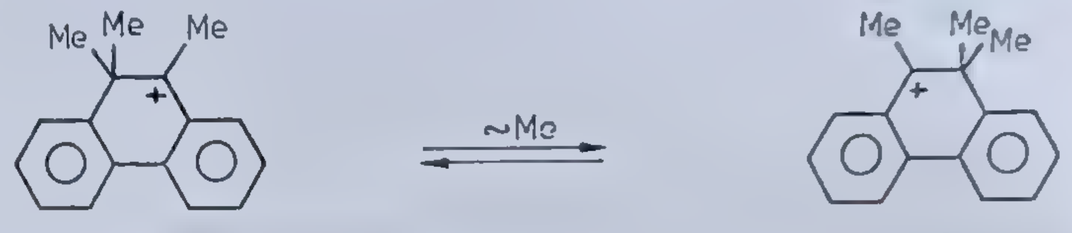
EC : element de control ; G : senzor ; MU : manipulare umană ; C : control ; CA : control automat ; R : reacție (feedback).

Tipurile de reglare sînt schițate în fig. 1. A. utilizează informație, sisteme de acționare și calculatoare. Informația destinată comenzii sau variabilele de stare se pot exprima numeric (sau logic, a) și analogic (b). În varianta (a), fiecare mărime ce constituie informație este exprimată printr-un număr și pentru o variabilă continuă, ea conține cu atît mai multe cifre (care în general nu aparțin sistemului zecimal ci unuia mai simplu cu număr mic de cifre — de exemplu binar) cu cît se urmărește o informație mai precisă. Codificarea se rezolvă electronic, prin circuite logice. În varianta (b), fiecare mărime fizică ce alcătuiește informație este transformată

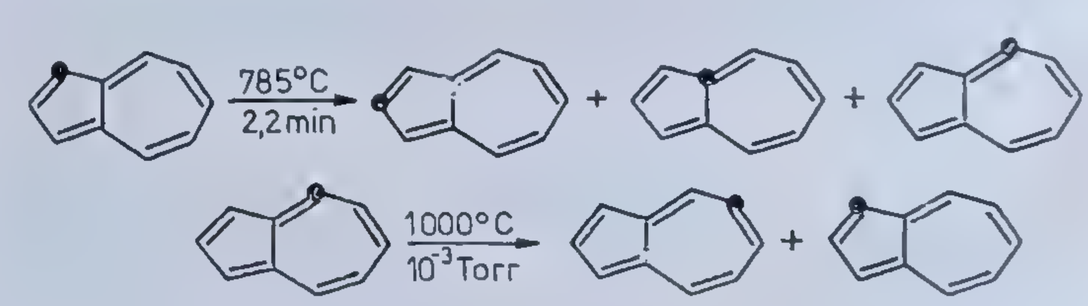
cu ajutorul unui traductor (senzor) în altă mărime fizică (de obicei electrică). Sistemele de acționare (execuție) au rolul de a comanda procesele, pornind de la ordine emise de sistemul de tratare a informației. Ele urmăresc și guvernează schimburile de energie și sînt diferite pentru cele două feluri de informație primită (numerică sau logică și analogică). Calculatoarele (procesoarele, ordinatoarele) au rolul de conducere a proceselor; pe baza unor programe, ele pot prelua operații complexe succesive. Înregistrarea pe memorie face posibilă modificarea după necesități a programelor. Calculatoarele prelucrează datele (informația) destinate sistemului de acționare și optimizează. Ele sînt dotate și cu echipament de imprimare a datelor. Cele dintîi tentative de a. secvențială sînt cele cronometrice, mecanice, realizate de ceasornicari. Ele se extind apoi în industria textilă, poligrafie, industria constructoare de mașini (la mașini unelte), conducînd la banda rulantă. Uneori se face apel la memorie, care permite modificarea programului. Acestui tip de a. îi aparține și controlul manevrelor într-o gară, operațiile din telecomunicații ș.a. Pentru lărgirea aplicațiilor a. se apelează la servomecanisme. Se pare că cel dintîi servomecanism a fost regulatorul centrifugal al lui Watt, destinat să facă viteza mașinii cu vapori independentă de sarcină, dar dezvoltarea modernă a servomecanismelor se înregistrează în perioada celui de-al doilea război mondial, în scopuri militare. Teoria servomecanismelor constituie instrumentul matematic ce a contribuit și contribuie larg la dezvoltarea lor și la mărirea ariei de răspîndire a lor. Producția s-a perfecționat, productivitatea a crescut și a devenit posibilă fabricarea de produse noi. Operațiile din industria constructoare de mașini, reactoarele, coloanele de distilare, cuptoarele electrice, generatoarele de abur precum și reglarea fluxurilor de materiale de energie din industria chimică etc. sînt beneficiare ale reglării cu servomecanisme. Pentru evitarea deteriorării sau a unor defecțiuni ireversibile, atunci cînd domeniul de funcționare al servomecanismelor este depășit, acestea sînt dotate cu servomecanisme auxiliare (aparatură de interblocare), care intervin de fiecare dată, atunci cînd se depășește limita de funcționare (funcția se numește limitare). Limitarea reprezintă primul pas spre sistemele autoadaptive dirijate de calculatoare (a căror răspîndire industrială a devenit posibilă după perfecționarea tranzistoarelor); aceasta coincide ca dată cu necesitățile pe care le formulau programele spațiale (sfîrșitul deceniului al 6-lea al secolului nostru). Industria chimică se bazează din ce în ce mai mult, în producția continuă, pe sistemele autoadaptive, care permit optimizarea tehnologiei și deci eficiență economică superioară. Aceleași beneficii de pe urma sistemelor autoadaptive se înregistrează și în industria siderurgică: funcționarea economică a cuptoarelor înalte, constanța calității fontei elaborate, cu toate fluctuațiile de compoziție chimică a materiilor prime și de funcționare a cuptoarelor înalte generate de eterogenitatea încărcării. Laminoarele, precum și cuptoarele care le deservesc sînt dirijate prin intermediul unor sisteme autoadaptate. În ultima vreme se desfășoară o activitate susținută de cercetare pentru recunoașterea formelor prin procedee electronice, folosind procesul complex pe care-l parcurge copilul în recunoașterea obiectelor și a formelor obiectelor. Se tinde spre introducerea recunoașterii electronice a sunetelor, mirosurilor, a pipăitului și chiar a diagnosticului și pentru aceasta se lucrează intens la descifrarea automată a fotografiilor aeriene, la recunoașterea cuvintelor pronunțate, la interpretarea electrocardiogramelor, a electroencefalogramelor, la studiul geologic legat de prospectarea și descoperirea unor zăcăminte etc. Realizarea acestor deziderate reclamă un calculator al cărui program să permită verificarea legăturilor de logică matematică dintre o conversie (traducere) logică adecvată a fenomenului examinat și înregistrarea pe memoria calculatorului. Cu cît complexitatea a. este mai pronunțată, cu atît răspunderea dispozitivelor implicate este mai mare. Apariția a. a modificat întreaga abordare a economiei. A apărut o nouă imagine despre muncă, noi necesități legate de instruirea personalului și o nouă optică asupra conducerii uzinelor. Implicațiile sociale sînt pozitive, deoarece a. contribuie la îmbunătățirea condițiilor de muncă, a nivelului de trai și, în general, la ameliorarea nivelului economic al țării.

Bibl.: Papadache, I., *Automatica aplicată*, Ed. Tehnică, București, 1971; Dumitrescu, St. ș.a., *Aplicații inginerești ale calculatoarelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974.

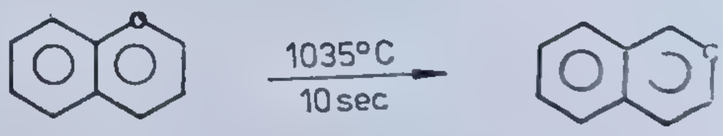
AUTOMERIZARE, termen introdus de A. T. Balaban în 1968, pentru a desemna fenomenul prin care un compus chimic se izomerizează într-un alt compus chimic care — în absența unei marcări oarecare (prin substituenți sau atomi marcați) — este identic cu primul.



Exemple de a. le reprezintă numeroase transpoziții degenerate (V. și *Transpoziția Cope*), precum și a. hidrocarburilor aromatice policiclice condensate, ca azulena:



naftalina:



și pirenul:

(unde punctul reprezintă un atom marcat).
V. și *Transpoziția COPE*

AUTOPROTOLIZĂ, echilibru chimic prin care un amfolit acid — bază reacționează cu el însuși, transformîndu-se în cei doi conjugați proprii. Apa, de exemplu, fiind un amfolit acid — bază, adică comportîndu-se atît ca acid cît și ca bază, prin echilibrele:

$$HOH \rightleftharpoons H^+ + HO^- \qquad (a)$$

$$HOH + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+ \qquad (b)$$

poate reacționa cu ea însăși. O moleculă de apă jucînd rol de donor de protoni, reacționează cu o altă moleculă de apă

avînd rol de acceptor de protoni. Reacţia care are astfel loc se obţine prin însumarea echilibrelor (*a*) şi (*b*) :

$$HOH + HOH \rightleftharpoons HO^- + H_3O^+ \qquad (c)$$

Echilibrul (*c*) reprezintă o *reacţie de* **a.** sau reacţie de *disnutaţie acid — bază*. Echilibrul (*c*) considerat în sens invers (de la dreapta la stînga) constituie o *reacţie de amfolerizare*. Ionul H_3O^+ este acidul conjugat al apei cînd apa joacă rol de bază, iar ionul HO^- este baza conjugată a apei cînd apa joacă rol de acid.
Caracterul de amfolit acid—bază al apei manifestat prin echilibrul (*c*) are o influenţă covîrşitoare asupra comportării acizilor şi bazelor în soluţie apoasă. Echilibrul de **a.** (*c*), caracterizat de constanta de autoprotoliză :

$$K_w = [HO^-]\ [H_3O^+] = 10^{-14} \quad (\text{la } 25°C)$$

limitează concentraţia ionilor HO^- şi H_3O^+ în soluţiile apoase, la valori cuprinse între 1 şi 10^{-14} mol·l^{-1} şi, în consecinţă, scara de *p*H între 0 şi 14. Echilibrul de **a.** a apei, prin care se formează ionii H_3O^+ şi HO^-, a căror concentraţie nu poate depăşi limitele indicate de 1 şi 10^{-14} mol·l^{-1}, imprimă apei ca solvent efectul de nivelare faţă de acizii şi bazele tari. (v. *Amfolit*). Tot datorită echilibrului de **a.** în soluţie apoasă, pentru un acid slab şi baza sa conjugată, constanta de aciditate şi respectiv constanta de bazicitate sînt corelate prin :

$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$

Echilibrul de **a.** este întîlnit la toţi solvenţii amfiprotici, ca de exemplu alcoolii, acidul acetic anhidru, amoniacul lichid etc. Echilibrul de **a.** constituie de fapt un caz particular al *echilibrului de autoionizare*, pe care îl prezintă speciile amfiionice. Astfel, de exemplu, dioxidul de sulf lichid prezintă echilibrul de autoionizare :

$$SO_2 + SO_2 \rightleftharpoons SO^{2+} + SO_3^{2-}$$

La echilibrul de **a.** participă multe specii ionice în soluţie care au caracter de amfolit acid-bază.
Anionul carbonat acid, provenit prin dizolvarea în soluţie a unui bicarbonat, reacţionează, de exemplu, după echilibrul :

$$HCO_3^- + HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2CO_3$$

Datorită reacţiei de **a.**, *p*H-ul soluţiilor de amfoliţi acid-bază nu depinde de concentraţia acestuia, ci numai de constantele de aciditate ale celor două cupluri acid-bază implicate în echilibrul de autoprotoliză.
V. şi *Aciditate, Amfolit.*

AUTORADIOGRAFIE. Una din caracteristicile radiaţiilor nucleare este şi aceea de a interacţiona cu peliculele fotografice, pe care le impresionează, lăsînd pe acestea imaginea obiectului din care aceste radiaţii sînt emise. Metoda se numeşte **a.**, deoarece radiaţiile sînt emise de însăşi substanţa ce o conţine obiectul respectiv, avînd în ea încorporat un radioizotop oarecare (compus marcat radioactiv). Prin acest efect (**a.**) Becquerel a descoperit în 1896 radioactivitatea naturală, constatînd că anumite minerale ce conţineau uraniu (ulterior şi cele cu toriu şi radiu) au proprietatea de a emite „raze misterioase" ce impresionează placa fotografică. Aproximativ în acelaşi timp, s-a observat şi determinat că şi razele X, descoperite de Roentgen în 1895, impresionează plăcile fotografice. Astfel a apărut metoda radiografiei, cînd un obiect ce nu conţine substanţe radioactive este iradiat din exterior cu radiaţii X, obţinîndu-se imaginea obiectului respectiv pe placa fotografică. În calitate de sursă se poate utiliza orice radiaţie nucleară, corelînd timpul de expunere în funcţie de intensitatea sursei de radiaţii nucleare şi de tipul radiaţiei. O particulă α emisă de elementele radioactive naturale din substanţele minerale ale rocilor respective, care posedă o energie de cîţiva MeV, are un parcurs în stratul de emulsie fotografică de 15—40 μm, producînd de-a lungul acestui parcurs un număr de cîteva zeci de acte de ionizare. O imagine clară şi bine conturată a unui obiect necesită, pentru radiaţiile β, un flux de circa 10^6—10^7 particule β/cm^2, fiind mai mare decît cel necesar pentru aceeaşi imagine în cazul particulelor α.
Metoda **a.** se împarte în două categorii mari, în funcţie de domeniul de aplicaţii : a) macroautoradiografia şi b) microautoradiografia.
Macroautoradiografia (autoradiografia de contrast) ilustrează, sub acţiunea radiaţiilor nucleare, imaginea globală (sumară) a obiectului respectiv pe o emulsie fotografică. În majoritatea cazurilor, pentru macroautoradiografie se utilizează surse de radiaţii β şi γ şi foarte rar α. Dintre aplicaţiile practice ale macroautoradiografiei menţionăm : a) dozimetria radiaţiilor (dozimetre pentru radiaţii α şi β), bazată pe măsurarea (fotometria) gradului de impresionare (înnegrire) a peliculelor fotografice ; b) determinarea cantitativă a concentraţiei unor radioizotopi ; c) determinarea gradului de dispersie (distribuţie) a unor substanţe radioactive (radioizotopi) în minerale, aliaje, metale şi diferite obiecte. *Microautoradiografia* pune în evidenţă interacţiunea, în particular, a anumitor particule încărcate cu emulsie fotografică, îndeosebi interacţiunea radiaţiei α şi a unor produşi de fisiune. Dintre domeniile mai importante de aplicaţii practice menţionăm : a) identificarea izotopilor radioactivi prin măsurarea distanţei parcursului liber în diferite emulsii (nucleare) ; b) determinarea constantei radioactive a unor radionuclizi pe baza măsurării absolute a „urmelor" (direlor) lăsate de particulele încărcate pe placa fotografică, ştiind puterea lor de ionizare ; c) determinarea concentraţiei radionuclidului căruia i se cunoaşte constanta radioactivă ; d) estimarea gradului de puritate radiochimică a unui preparat radioactiv ; e) pentru studiul unor reacţii nucleare produse la energii înalte în acceleratoare de particule sau de radiaţia cosmică la diferite altitudini sau în spaţiul cosmic.
Există mai multe tipuri de fotoemulsii destinate metodei autoradiografice. De granulaţia fotoemulsiei şi de sensibilitatea ei depinde puterea de rezoluţie a acesteia. De obicei, diametrul granulelor unei astfel de fotoemulsii este de ordinul 0,1—0,4 μm. Emulsiile destinate radiografiilor cu raze X conţin circa $6 \cdot 10^9$ cristale (granule) într-un cm^3, pe cînd emulsiile nucleare conţin circa 10^{13} cristale/cm^3. Emulsiile nucleare se depun în straturi de grosimi 50—100 μm şi 2—5 μm. Timpul de expunere, în cazul identificării unui radioizotop necunoscut, se calculează cu ajutorul relaţiei :

$$t = \frac{B}{MKv} \qquad (1)$$

în care B reprezintă numărul de urme (dire) ale particulelor α pe stratul de emulsie într-un volum v al cîmpului de observaţie la microscop (cm^3) ; M — activitatea specifică a particulelor α exprimată în particule α/min·ml ; K — coeficientul de pătrundere, care este egal cu raportul concentraţiilor radioizotopului din emulsie faţă de concentraţia lui în soluţie. De obicei, timpul de expunere variază între 2—3 zile.
În cazul determinării constantei radioactive λ, a unui radioizotop de viaţă lungă, se calculează folosind relaţia :

$$\lambda = \frac{AB}{CKvN_0} \qquad (2)$$

unde C este concentraţia soluţiei ce conţine radioizotopul respectiv ; K — coeficientul de pătrundere, v — volumul cîmpului de observaţie la microscop, N_0 — numărul lui Avogadro, A — greutatea atomică a radioizotopului în

studiu; B — numărul mediu al urmelor (direlor) lăsate de radioizotopul respectiv cuprins într-un cîmp de observaţie. În multe cazuri, cînd se lucrează cu activităţi α necunoscute, determinarea activităţii specifice α se realizează prin metoda autoradiografiei, folosind relaţia:

$$A_{sp} = \frac{AB}{GKvtN_0\lambda} \qquad (3)$$

unde termenii din relaţia (3) au aceeaşi însemnătate ca cea din relaţiile (1) şi (2).

AUTORADIOLIZĂ, procesul radiolitic de descompunere sau oxidoreducere a unei substanţe radioactive (compus marcat radioactiv), datorită radiolizei provocate de radiaţiile ionizante emise de însuşi radioizotopul cu care această substanţă este marcată.
În general, a. compuşilor marcaţi şi radiofarmaceutici are la bază următorii factori principali:
1) Efectul primar intern de iradiere, cauzat de dezintegrarea radioizotopului cu care este marcat compusul respectiv, care induce o transformare sau o descompunere a moleculei marcate. De exemplu, prin dezintegrarea atomilor de carbon-14 rezultă atomi de azot-14, care pot părăsi molecula mamă sau să rămînă în ea. În acest caz, nu se produc impurităţi radionuclidice, ci numai chimice. Astfel se întîmplă în cazul compuşilor radiofarmaceutici cînd, de exemplu, în molecula originală se află cel puţin doi atomi radioactivi, cum sînt cei ai tehneţiului-99*m*, iodului-132, aurului-194, clorului-38 etc., unde ca produşi ai dezintegrării rezultă izotopii: Tc-99 şi Ru-99, Xe-132, Pt-194, Ar-38 etc.
2) Efectul primar extern de iradiere provoacă descompunerea sau transformarea prin a. a unei molecule în urma interacţiunii acesteia cu o particulă nucleară sau un foton gamma. La fel ca şi în cazul efectului primar intern, gradul de a., cauzată de efectul primar extern, este în mod evident condiţionat de masa moleculară a compusului marcat. Compuşii marcaţi cu masă moleculară mare şi foarte mare sînt mult mai susceptibili la a. decît constituenţii lor, dacă macromolecula este considerată ca o entitate; acest fapt trebuie luat în considerare mai ales la compuşii biologici.
3) Efectul secundar de iradiere.
Dintre toate efectele enumerate mai sus, efectul secundar de iradiere participă în cea mai mare măsură la a. compuşilor marcaţi. Acesta se poate defini ca fiind descompunerea sau transformarea ireversibilă a unei molecule a compusului marcat datorită interacţiei acestei molecule cu speciile reactive, ca de exemplu radicalii liberi sau unii produşi de radioliză rezultaţi din interacţiile primare ale radiaţiilor cu substanţa sau solventul respectiv sau apa de cristalizare, solvatare etc.
A. unui compus marcat radioactiv, datorită efectului secundar de iradiere, este direct influenţată (condiţionată) de susceptibilitatea la radiaţii a compusului respectiv, adică de valorile $G(-M)$. Valorile $G(-M)$ pentru acelaşi compus pot să varieze într-o gamă largă, funcţie de sistemul în care se găseşte şi de impurităţile chimice pe care le conţine. De exemplu, unii solvenţi, ca alcoolii, mercaptanii sau zaharurile sînt mai puţin susceptibile la radiaţii, au valori mici a lui $G(-M)$ şi în sistem cu alte substanţe pot avea un rol radioprotector faţă de acestea.
De asemenea, valorile $G(-M)$ depind de natura radiaţiei absorbite. De exemplu, aceeaşi doză absorbită prin iradierea externă cu radiaţii gamma va conduce la proporţii diferite de descompunere, faţă de cazul cînd aceeaşi doză este provenită din iradierea internă a aceluiaşi compus marcat cu carbon-14 sau cu tritiu.

Evaluarea gradului de a.
În general, gradul de a. al unui compus radioactiv marcat depinde de cantitatea de energie absorbită, adică de doza absorbită, în toată perioada de utilizare a lui. La rîndul ei, doza absorbită depinde de următorii parametri:
a) Natura şi energia radiaţiei: fracţiunea de energie absorbită, este, de obicei, la majoritatea radionuclizilor beta subunitară şi ea este aproape de unu la compuşii marcaţi cu tritiu. Energia radiaţiei gamma este puţin absorbită de molecula respectivă sau de cele înconjurătoare.
b) Activitatea specifică.
c) Timpul: doza absorbită descreşte exponenţial cu timpul ce exprimă perioada de înjumătăţire a radionuclidului cu care este marcat compusul respectiv. Acest fapt are un rol important în cazul radionuclizilor de viaţă scurtă.

În determinarea gradului de descompunere a unui compus marcat radioactiv, se foloseşte de obicei *valoarea* $G(-M)$, *adică numărul de molecule distruse sau nou formate în sistemul respectiv, prin absorbţia energiei de 100 eV, care se poate calcula după formula:*

$$G(-M) = \frac{Q}{MD_{rad}} 9{,}65 \cdot 10^9. \qquad (1)$$

în care Q reprezintă cantitatea de substanţă în %, descompusă; M — masa moleculară (g/mol) şi D_{rad} — doza absorbită.

În ceea ce priveşte calculul gradului de a. al unui compus radiofarmaceutic marcat cu un radionuclid γ se foloseşte formula (1) în care doza absorbită D se determină cu ajutorul relaţiei:

$$D = 1{,}7 \cdot 10^5 \, n_\gamma \, E_\gamma \, A(\mu_{en}/\rho) \, e^{-\Sigma\mu_{en}x/\rho}, \text{ rad/h} \qquad (2)$$

în care n_γ este numărul de cuante γ emise de radionuclidul respectiv, E_γ — media energiilor cuantelor γ, A — activitatea în Ci a preparatului radiofarmaceutic, μ_{en} — coeficientul de absorbţie a radiaţiei γ în mediul respectiv, ρ — densitatea mediului şi x — grosimea stratului de soluţie sau substanţă prin care străbate radiaţia.

AUTOTERM, despre un procedeu de operare a reactoarelor chimice în care se desfăşoară procese exoterme. În regim a., energia eliberată de procesul chimic este, parţial sau total, recirculată, fiind utilizată pentru încălzirea reactanţilor pînă la temperaturi la care viteza de transformare este avantajoasă economic. Reactoarele funcţionînd a. îşi

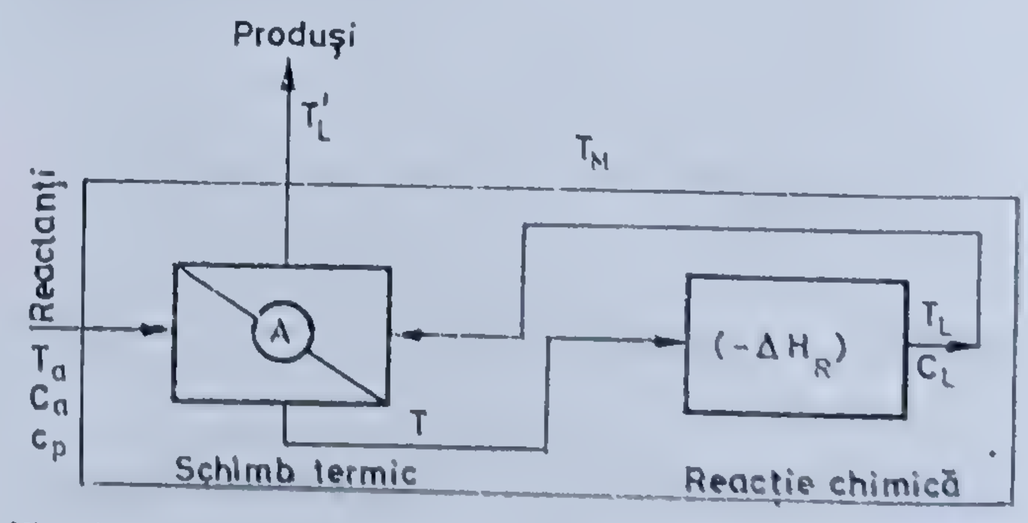


Fig. 1. Schema-bloc a unui sistem de reacţie cu funcţionare autotermă.

asigură astfel singure necesarul energetic. Cu notaţiile din fig. 1 se defineşte următoarea măsură a procesului:

$$H = \frac{c_p(T_L - T_a)}{(-\Delta H_R)(C_a - C_L)} = \frac{T_L - T_a}{T_L - T} \qquad (1)$$

Tabelul 1

Caracteristicile termice ale unor procese industriale și eficiența folosirii regimului autoterm

Procesul industrial	Temperatura de alimentare în schimbător T_a, K	Temperatura de ieșire a produșilor de reacție T_L', K	Factorul H $H=\frac{T_L-T_a}{T_L-T}$	Procent căldură recuperată $1-\frac{1}{H}$ %	Eficiența folosirii regimului autoterm
Oxidarea naftalinei la anhidridă ftalică	300	700	1,05	4,8	mare
Sinteza NH_3	300	660	2,05	50	medie
Conversia oxidului de carbon	300	570—600	2,15	54	medie
Oxidarea SO_2	300	700	3,5	71	mică

Valorile lui H pentru cîteva procese industriale cunoscute a implica circulația unor mari cantități de căldură și susceptibile de a putea folosi regimul a. sînt date în tabelul 1 (Van Heerden, 1938). Ultima coloană a tabelului recomandă oxidarea naftalinei ca procesul în care conducerea a. pare cea mai indicată. La limita cealaltă se situează oxidarea SO_2, cerînd investiții importante în instalații de recuperare. Regimul a. poate fi aplicat reactoarelor cu amestecare, catalitice cu strat fix sau fluidizat, funcționînd adiabat sau cvasiadiabat. Reactorul R (cu amestecare perfectă) realizează,

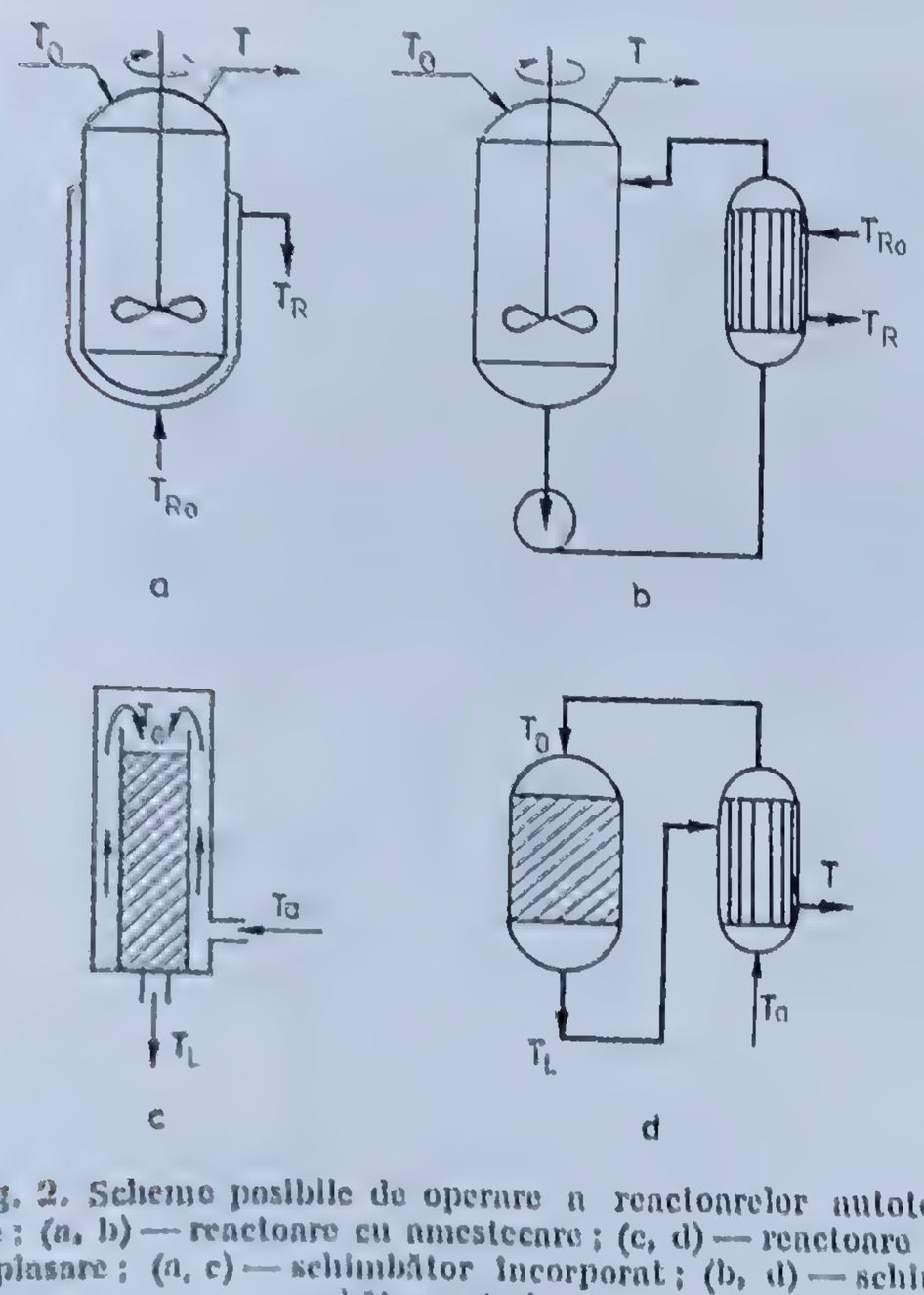


Fig. 2. Scheme posibile de operare a reactoarelor autoterme: (a, b) — reactoare cu amestecare; (c, d) — reactoare cu deplasare; (a, c) — schimbător încorporat; (b, d) — schimbător exterior.

prin amestecare, și o recirculare energetică astfel că, dacă reacția are un efect exoterm suficient de mare, reactanții introduși în reactor la o temperatură coborîtă sînt încălziți instantaneu la valoarea ridicată a temperaturii masei de reacție. Pentru oricare din schemele de operare a reactoarelor din figura 2, un bilanț energetic pentru regimul staționar are următoarea structură:

$$Q_R=(Q_E-Q_i)+Q_T+Q_P \qquad (2)$$

unde: Q_R — căldura generată de reacție; Q_E — căldura conținută în efluentul reactorului; Q_i — căldura conținută în efluentul reactorului; Q_T — căldura transferată către un mediu de răcire (prin manta, serpentină, schimbător termic exterior); Q_P — pierderi de căldură. Această relație reprezintă chiar condiția de funcționare a. a reactorului. Dependența de temperatură a fiecăruia dintre termenii ecuației scrise este calitativ diferită. În timp ce Q_R este o funcție puternic neliniară, din cauza prezenței temperaturii la exponent în expresia vitezei de reacție, termenii (Q_E-Q_i), Q_T și Q_P depind liniar de temperatură:

$$\begin{aligned} Q_E-Q_i &= G\,c_p\,(T-T_0) \\ Q_T &= KS\,(T-T_R) \\ Q_P &= K_1A\,(T-T_M) \end{aligned} \qquad (3)$$

În aceste relații, notațiile folosite au următoarele semnificații: G — debit gravimetric circulat în reactor; T — temperatura din reactor; T_0 — temperatura în alimentare; T_R — temperatura agentului de răcire; K, K_1 — coeficient total de transfer termic către agentul de răcire, respectiv mediul înconjurător; A — suprafața de contact cu mediul înconjurător; T_M — temperatura mediului înconjurător. Înglobînd Q_P în Q_T (structura lor fiind similară) și reprezentînd grafic căldurile Q_R și $Q_E-Q_i+Q_T$ rezultă (fig. 3) posibilitatea unuia sau a mai multor puncte de contact între cele două grafice. Punctele de contact respectă condiția de funcționare a., menționată anterior. Locul intersecțiilor posibile și numărul lor este influențat de panta dreptei $Q_E-Q_i+Q_T$. Analiza condițiilor de operare a. (punctele M, N, P din fig. 3) arată că punctele favorabile par să fie N și P (M corespunzînd unei temperaturi coborîte și implicit unei viteze reduse a procesului chimic). Însă între punctele M, P, pe de o parte, și punctul N pe de altă parte, deosebirea este esențială și își are originea în vitezele de variație ale căldurilor Q_R și respectiv $Q_E-Q_i+Q_T$ în vecinătatea acestor puncte. Mici perturbații ale temperaturii în jurul punctelor M, P sînt compensate imediat de capacitatea mărită a sistemului de a schimba căldură cu exteriorul, în aceste puncte (panta graficului căldurii transferate este supe-

rioară pantei graficului căldurii generate de reacție). În punctul intermediar N, situația este inversată, căci aici sistemul generează căldură mai repede decît este capabil să o schimbe cu exteriorul. Perturbația este astfel amplificată și sistemul se deplasează în punctele extreme M sau P, numite stabile, spre deosebire de punctul N, instabil. Un criteriu de stabilitate necesar este deci ca panta graficului căldurii generate, în punctul de funcționare staționară analizat, să fie inferioară pantei graficului căldurii transferate de sistem către exterior (v. *Stabilitate*). Observațiile expuse cu privire la regimul **a.** al reactorului cu amestecare-perfectă

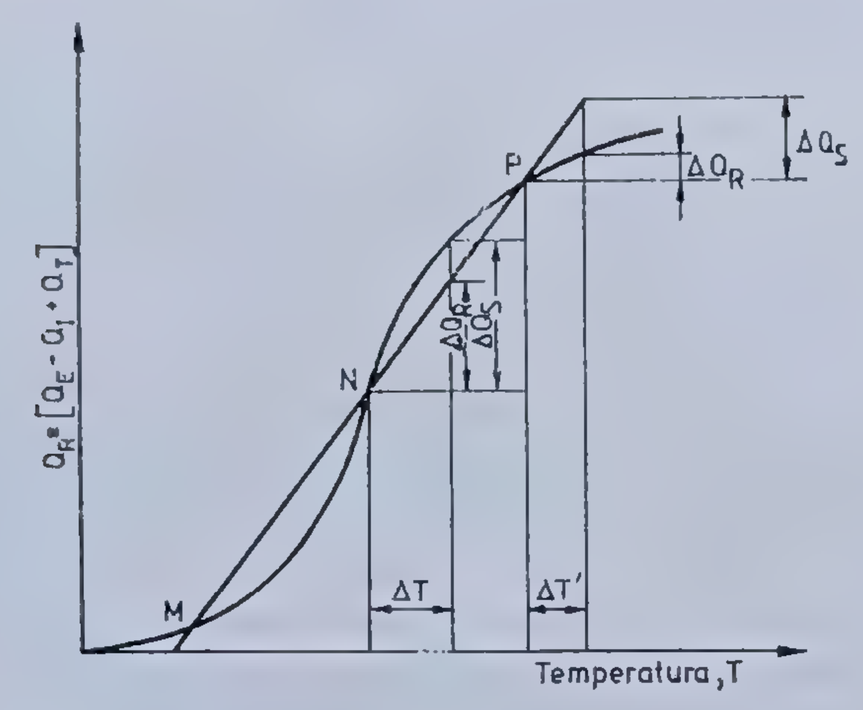


Fig. 3. Puncte de funcționare stabile și instabile.

se reproduc și în cazul reactorului cu deplasare ideală și își păstrează valabilitatea pentru diverse cinetici de reacție, pentru regim adiabat sau politrop de funcționare. Există sisteme cu mai mult de 3 stări staționare (cazul reacției consecutive de ordinul 1 desfășurate într-un reactor R politrop este ilustrat în figura 4; punctele A, C, E sînt stabile,

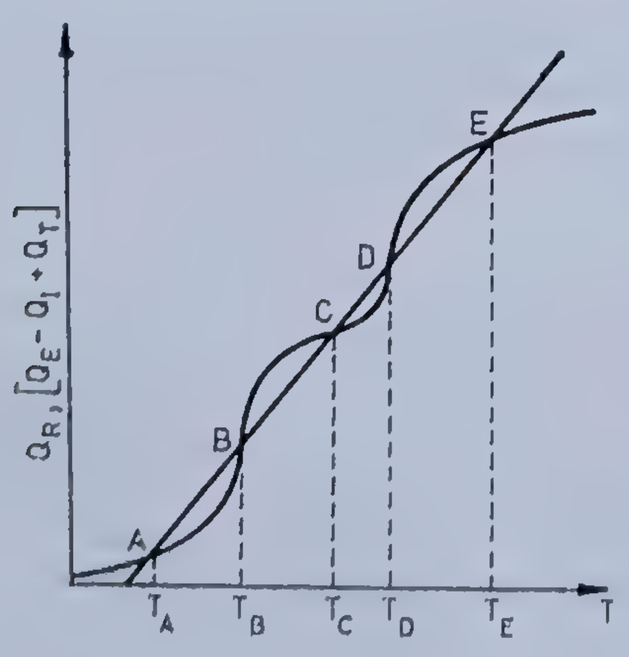


Fig. 4. Stări staționare posibile pentru o reacție consecutivă de ordinul 1.

punctele B, D sînt instabile). Posibilitatea de a modifica numărul și poziția punctelor de funcționare **a.** ale reactoarelor este dată de posibilitatea de a controla panta și ordonata la origine a dreptei căldurii transferate. Aceasta constituie, pe de o parte, un avantaj însemnat, căci conducerea reactorului în punctul stabil superior nu ar fi altfel posibilă. Pe de altă parte, ușurința cu care această dreaptă își modifică poziția este o măsură a sensitivității parametrice a sistemului. Dacă această poziție este puternic influențată de variații mici ale unuia din parametrii sistemului (T_a, T_R, de exemplu), acesta prezintă o mare sensitivitate parametrică și atenuarea acestei particularități este posibilă fie însoțind reactorul de un complex sistem de reglare automată, fie reducînd influența acestui parametru asupra sistemului (schimbînd sistemul de răcire, de exemplu). De asemenea, caracteristic regimurilor **a.** stabile de funcționare este fenomenul de histerezis. Capacitatea sistemului de a atenua și compensa perturbațiile la care este supus întîrzie deplasarea sa în sens ascendent, spre punctul stabil superior de funcționare, dar și în sens descendent, spre oprirea reacției. Acest fenomen este mai important la reactorul **a.** adiabat decît la cel cu transfer de căldură, care însă este mai sensitiv la variația temperaturii alimentării. Se menționează aici și posibilitatea ca, asistat de sisteme de reglare și control corespunzătoare, reactorul să funcționeze și într-un punct staționar inițial instabil.

AUXILIARI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ, grupe de compuși chimici organici și anorganici care modifică sau îmbunătățesc proprietățile fibrelor și firelor în operațiile de prelucrare-finisare. V. și *Fibre*

AUXILIARI PENTRU POLIMERI v. PRODUSE AUXILIARE PENTRU POLIMERI.

AUXINE, grup de substanțe care stimulează creșterea și dezvoltarea plantelor. Au fost evidențiate pentru prima dată de cercetătorii olandezi, în 1931, care au izolat doi acizi regulatori ai creșterii plantelor, denumiți **a.** a și b. Ei au observat ulterior că aceștia au proprietăți similare acidului β-indolliacetic, pe care l-au denumit heteroauxină. Această substanță a fost regăsită în țesuturile vegetale, în special în cele care cresc activ, și de atunci cîțiva acizi precursori potențiali ai acidului indolilacetic au fost considerați ca produse naturale: indolilacetaldehida, indolilacetonitril, acidul indolilpiruvic. Efectele **a.** asupra plantelor se referă la alungirea celulelor, determinînd o creștere a lungimii tulpinei, dezvoltarea rădăcinilor adiacente, stimularea formării fructelor. Structurile celor două **a.** sînt arătate în fig. 1.

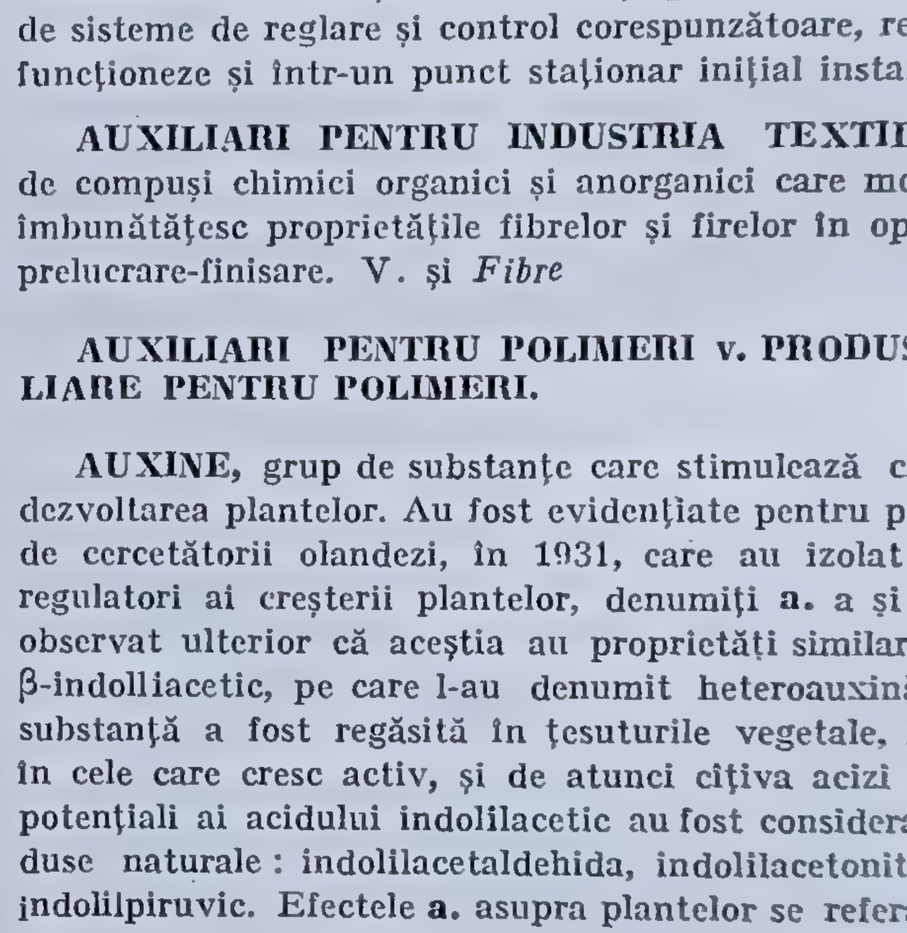


Fig. 1. Auxine.

AVANS-ÎNTÎRZIERE, ELEMENT CU ~, element compensator dinamic folosit în sistemele de reglare automată cu reacție de la perturbație (feedforward control). Schema bloc a unui astfel de sistem de reglare este redată principial în figura 1. În procesele în care aplicarea acestui sistem de reglare este posibilă, valorile amplificărilor dinamice pentru mărimea de execuție (g_m) și pentru sarcină (g_q) sînt comparabile

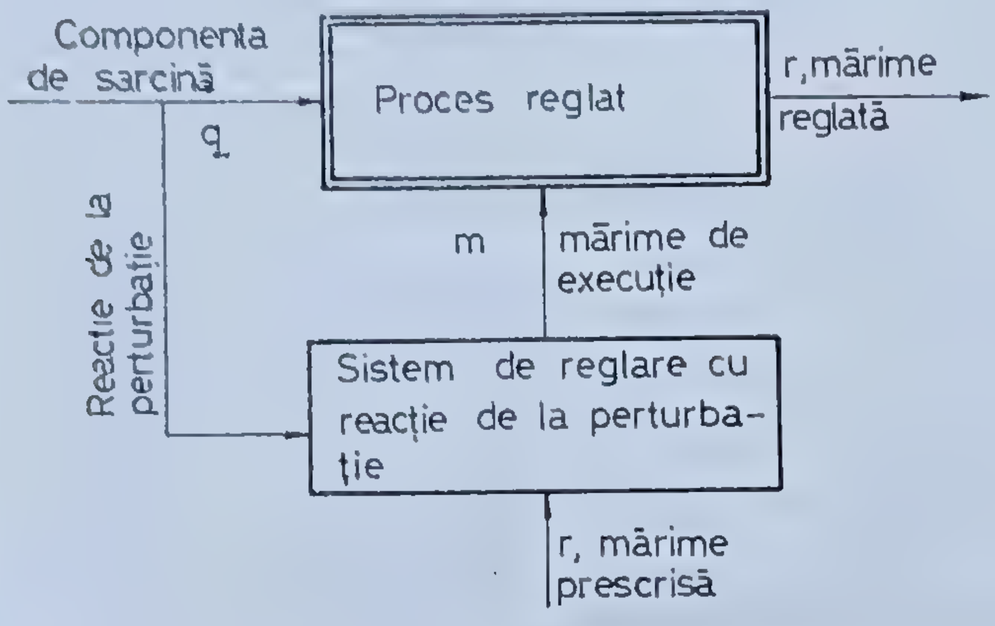


Fig. 1. Schema bloc de principiu a unui sistem de reglare cu reacție de la perturbație.

ca natură și valoare, deși în fiecare poate apărea un timp mort; valorile lor sînt însă destul de apropiate, ceea ce duce la compensare reciprocă. Rămîn de evaluat așadar numai întîrzierile dominante. Semnalul de ieșire al unui element cu **a.-î.** la semnal treaptă unitară este:

$$m(t) = m\left[1 + \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_2} e^{-t/\tau_2}\right] \qquad (1)$$

și este reprezentat grafic în figura 2. Din grafic rezultă că elementul cu **a.-î.** asigură o subreglare sau o suprareglare, în funcție de valorile relative ale timpului de avans τ_1 și de întîrziere τ_2. Amplificarea instantanee este τ_1/τ_2, iar restabilirea valorii de 63% din valoarea de regim staționar se face în timpul τ_2. Condițiile de liniaritate, reproductibilitate și

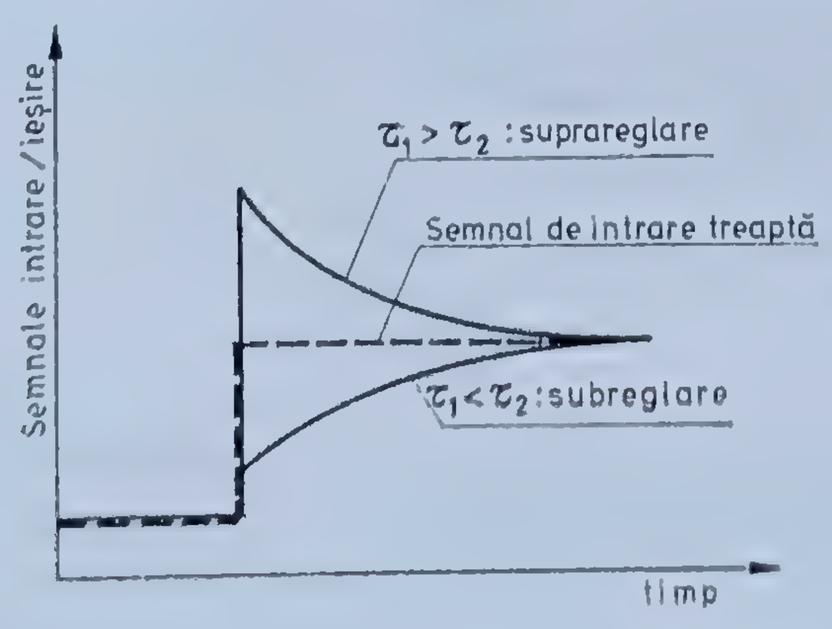


Fig. 2. Caracteristica elementului cu avans-întîrziere.

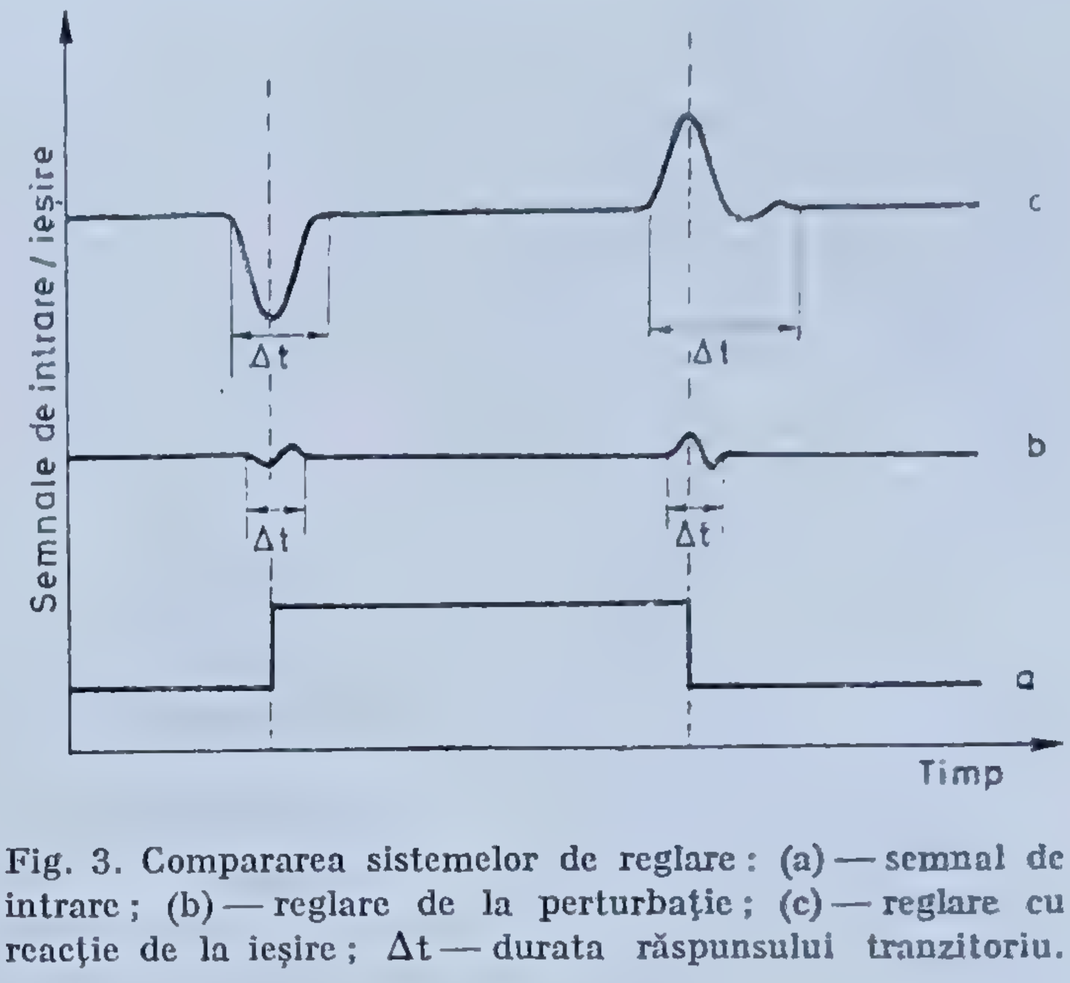


Fig. 3. Compararea sistemelor de reglare: (a) — semnal de intrare; (b) — reglare de la perturbație; (c) — reglare cu reacție de la ieșire; Δt — durata răspunsului tranzitoriu.

absența de histerezis sînt mai severe pentru elementul cu **a.-î.** decît pentru regulatoarele obișnuite, căci un element cu **a.-î.** trebuie să reproducă cu mare exactitate semnalul de intrare în regim staționar; în caz contrar performanțele buclei cu reacție de la perturbație sînt alterate sensibil. Notînd cu x semnalul de intrare, cu y semnalul de intrare întîrziat cu τ_2 și cu z semnalul de intrare avansat cu τ_1, ecuațiile diferențiale de avans-întîrziere sînt:

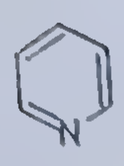
$$\begin{cases} z = x + (\tau_1 - \tau_2)\dfrac{dy}{dt} & (2) \\ \dfrac{dy}{dt} = \dfrac{1}{\tau_2}(x - y) & (3) \end{cases}$$

Rezolvarea lor poate fi făcută de un calculator de proces utilizînd de exemplu o metodă cu diferențe finite. Timpii trebuie să fie ajustabili în jurul valorilor τ_m, respectiv τ_q, unde m se referă la mărimea de execuție, iar q la componentele de sarcină. Reglarea cu reacție de la perturbație este în măsură să reducă aria și durata răspunsurilor tranzitorii la variații de sarcină, așa cum rezultă din figura 3. În cazul proceselor industriale la care curbele de răspuns la o variație de sarcină necompensată intersectează mărimea prescrisă (cazul coloanelor de fracționare cu multe talere care prezintă un răspuns dinamic mult întîrziat la reglare), utilizarea buclelor cu reacție de la perturbație și a elementelor cu **a.-î.** este posibilă prin introducerea unei întîrzieri suplimentare (prin anihilarea variațiilor care apar în prima porțiune a răspunsului). Echilibrul este compensat de elementul cu **a.-î.**

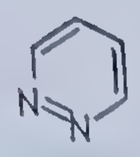
AZA, prefix utilizat la nomenclatura compușilor heterociclici, indicînd înlocuirea unui atom de carbon din ciclu cu un atom de azot. La substituții multiple se folosesc prefixele multiplicative precedate de numerele locante. Numerotarea atomilor din ciclu se face începînd de la heteroatom. Termenul **a.** se utilizează ca prefix la hidrocarbura părinte (azabenzen) sau atașată la sufixul utilizat pentru

indicarea mărimii ciclului, conform tabelului următor :

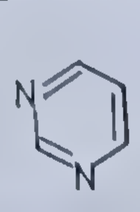
Nr. atomi din ciclu	Sufix
3	irină
4	etă
5	ol
6	ină
7	epină
8	ocină
9	onină
10	ecină



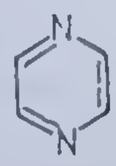
Azabenzen



1,2-Diazabenzen



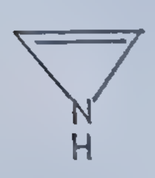
1,3-Diazabenzen



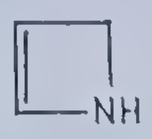
1,4-Diazabenzen

Azină — 1,2-Diazină — 1,3-Diazină — 1,4-Diazină

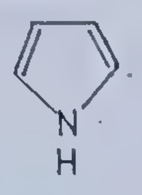
Piridină



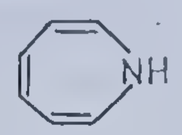
Piridazină



Pirimidină



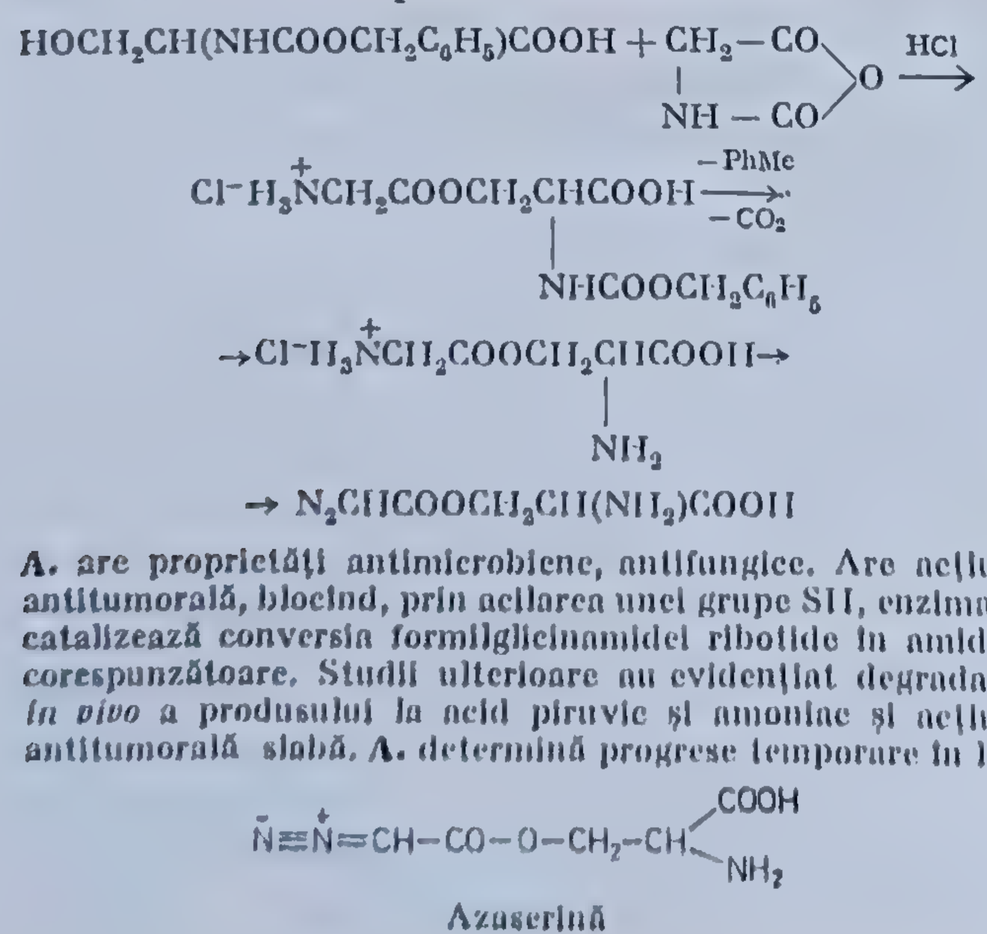
Pirazină



Azirină — Azetă — Azol (Pirol) — Azepină

Compuşii heterociclici aromatici cu unul sau mai mulţi atomi de azot în ciclu, derivaţi formal de la hidrocarburile aromatice, sînt denumiţi **azaaromatice**.

AZASERINĂ, $C_5H_7N_3O_4$, antibiotic cu o grupă diazo, masa mol. 173, pulbere cristalină galben-verzuie, foarte solubil în apă, solubil în metanol, etanol, acetonă. Soluţiile apoase ale a. sînt stabile în mediu neutru ; p.t. 146—162°C (cu descompunere), $[\alpha]_D^{27,5}$ — 0,5° (8,46 % apă, *p*H 5,18) şi pK_a 8,55. Sub acţiunea acizilor minerali se descompune cu eliberare de azot. În soluţii apoase, sub acţiunea $Ba(OH)_2$ izomerizează la *N*-diazoacetil-L-serină ; dă reacţie pozitivă la ninhidrină. Din cei doi stereoizomeri numai L-a. are activitate biologică. Se extrage din culturile de *Streptomyces species* prin adsorbţie pe cărbune activ şi oxid de aluminiu şi eluţie cu acetonă apoasă sau se obţine sintetic. O metodă elaborată în 1945 cuprinde următoarele faze :



A. are proprietăţi antimicrobiene, antifungice. Are acţiune antitumorală, blocînd, prin acilarea unei grupe SH, enzima ce catalizează conversia formilglicinamidei ribotide în amidina corespunzătoare. Studii ulterioare au evidenţiat degradarea *in vivo* a produsului la acid piruvic şi amoniac şi acţiune antitumorală slabă. **A.** determină progrese temporare în leucemia infantilă acută şi boala lui Hodgkin. Toxicitatea şi reacţiile secundare severe ale aparatului digestiv explică eşecul clinic al acestui produs

Bibl.: Cionga, E., Avram, L., *Medicamente chimioterapice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978.

AZBEST, $Mg_6[(OH)_6Si_4O_{11}] \cdot H_2O$, polimer cu structură amfibolică a catenei, monoclinic, fibros, *d* 3—4, elastic, cu duritatea 2,3—2,5, translucid, cu luciu mătăsos, sclipitor, divers colorat, verde, gălbui, în diferite nuanţe, avînd reflexe aurii, uneori alb, mai rar brun, iar cînd este afînat alb ca zăpada. Se desface în fire foarte subţiri, elastice şi foarte rezistente. Este rezistent la foc şi la alcalii, rău conducător de căldură, de electricitate şi de sunete. Se recunoaşte uşor după structura sa paralel fibroasă şi elasticitatea fibrelor. Prin încălzire nu se topeşte şi devine alb. Spre deosebire de **a.** amfibolice, se dizolvă, separînd silice fibroasă scheletiformă. Apa mării are acţiune dizolvantă. Compoziţia chimică este asemănătoare cu a serpentinului : 43% MgO, 44,1% SiO_2 şi 12,9% H_2O, fiind de fapt o varietate fibroasă de serpentin. La început s-a numit *crisotil* (din greceşte, *crisos* „aur" şi *tilos* „fibră"). S-a format mai ales prin transformarea hidrotermală a rocilor ultrabazice bogate în magneziu. Se găseşte în fişii asemănătoare filoanelor sau în mărime de formă neregulată de serpentin compact, care se deosebesc ca aspect exterior de rocile înconjurătoare serpentinizate. Zăcămintele importante de **a.** se găsesc în U.R.S.S., R.F.G., Cipru, Canada, S.U.A., China şi Zimbabwe. În prezent se fabrică pe cale artificială la scară industrială. Datorită proprietăţilor sale neobişnuite se foloseşte în diverse ramuri industriale. Din el se fabrică ţesături pentru costume incombustibile, pentru cortinele teatrelor, a obiectelor refractare, benzi de frînă auto, plăci şi izolatori în termotehnică, pentru conductele de azbociment, carton, hîrtie de filtru şi diverse materiale electroizolante. Fibrele scurte de **a.** se folosesc pentru diverse garnituri termoizolante, vopsele rezistente la foc, pentru ungerea cazanelor de aburi, mase plastice anorganice pe bază de **a.**, ciment portland, pentru tencuieli etc. Deşeurile fabricilor de concentrare se folosesc în industria chimică

și în agricultură ca îngrășăminte pentru anumite culturi cum sînt cele de sfeclă. **A.** pe firele cărora s-au depus particule foarte fine de platină se numește **A.** *platinat* și se utilizează drept catalizator în multe procedee industriale. Sin. *crisotil*.

AZEOTROP, amestec de substanțe care prezintă fenomenul de azeotropism (v. *Azeotropism*). În tabelele 1 și 2 sînt date caracteristicile amestecurilor azeotropice binare și ternare, pentru cîteva cazuri de interes practic.

ziție și lichid-vapori sînt conținute în figura 1, pentru azeotropi pozitivi și în figura 2, pentru azeotropi negativi. S-a notat cu x_{az}, T_{az} compoziția și temperatura de fierbere a azeotropilor. Pornind de la un amestec dat și ridicînd temperatura izobar, se atinge curba lichidului (L) din diagrama $T - x$. Vaporii au compoziție diferită față de lichid astfel că, în orice situație, lichidul elimină componentul în exces în raport cu compoziția azeotropului pînă ce prin modificarea continuă a temperaturii și a compoziției fazelor se atinge punctul de extrem al diagramei $T - x$ unde

Tabelul 1

Amestecuri azeotrope ternare

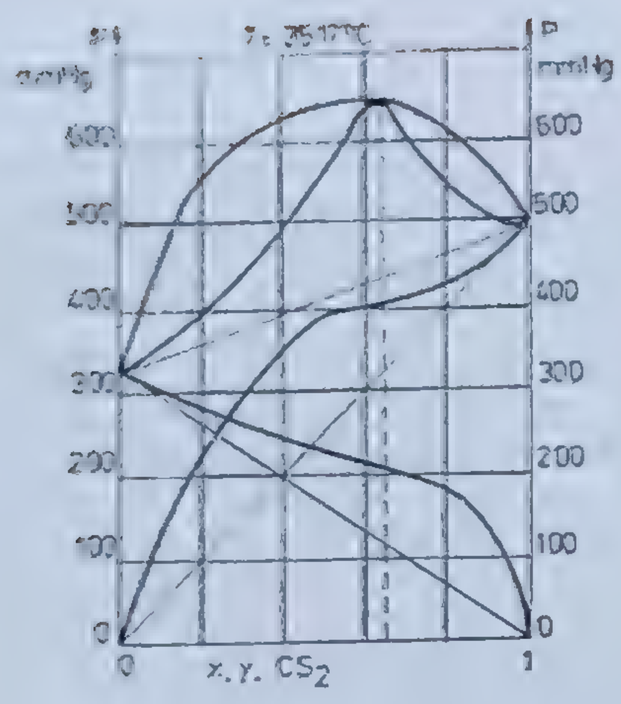
Componentul A		Componentul B		Componentul C		Date azeotropice			
Denumire	p.f. °C	Denumire	p.f. °C	Denumire	P.f. °C	% masă A	% masă B	% masă C	p.f. °C
Apă	100	Tetraclorură de carbon	76,75	Alcool etilic	78,3	3,4	86,3	10,3	61,8
Apă	100	Sulfură de carbon	46,25	Alcool etilic	78,3	1,6	93,4	5	41,3
Apă	100	Sulfură de carbon	46,25	Acetonă	57	0,81	75,21	23,98	38,04
Apă	100	Triclor-etilenă	86,95	Alcool etilic	78,3	5	69	26	67,25
Apă	100	Triclor-etilenă	86,95	Alcool alilic	96,95	7,5	80	12,5	71,4
Apă	100	Triclor-etilenă	86,95	Alcool propilic	97,2	7	81	12	71,55
Apă	100	Alcool etilic	78,3	Acetat de etil	77,05	7,8	9	83,2	70,3
Apă	100	Alcool etilic	78,3	Benzen	80,2	7,4	18,5	74,1	64,86
Apă	100	Alcool alilic	96,95	Benzen	80,2	7,3	9,1	83,6	68,2
Apă	100	Alcool propilic	97,2	Benzen	80,2	8,6	9	82,4	68,48
Apă	100	Alcool izopropilic	82,45	Benzen	80,2	7,5	18,7	73,8	66,51
Sulfură de carbon	46,25	Alcool metilic	64,7	Bromură de etil	38,4	40	10	50	33,92
Acid clorhidric	— 85	Apă	100	Clor-benzen	132,1	5,3	20,2	74,5	96,9
Acid clorhidric	— 85	Apă	100	Fenol	181	5,3	20,2	74,5	96,9
Formiat de metil	31,9	Eter etilic	34,5	Pentan	36,15	40	8	52	20,4
Lactat de propil	171,7	Fenetol	171,5	Pentenă	170,0	31	33	36	163

AZEOTROPISM, proprietate a unor amestecuri de lichide de a se comporta, la fierbere, ca o substanță pură. **A.** constituie o abatere de la comportarea soluțiilor ideale și apare cînd deviațiile de la comportarea ideală sînt suficient de mari și presiunile de vapori ale celor 2 componenți sînt apropiate, astfel că în diagramele $P - x$ și $T - x$, curbele pot depăși, într-un sens sau în altul, valorile extreme de la soluțiile ideale (P_A, P_B, respectiv T_A, T_B). În amestecuri, componenții prezintă presiuni mai mari decît valorile ideale (amestecuri azeotrope pozitive, cu punct minim de fierbere, cazul cel mai răspîndit) sau mai mici decît valorile ideale (azeotropi negativi, cu punct de fierbere maxim). Pentru amestecuri formate din două substanțe, A (mai volatilă) și B, diagramele presiune-compoziție, temperatură-compoziție curbele L și V sînt tangente și deci vaporii și lichidul au aceeași compoziție (azeotropul). Fierberea continuă ca și cum în sistem s-ar afla o substanță pură caracterizată de un punct de fierbere constant. **A.** îngreunează operațiile de separare prin distilare sau fracționare (v. *Distilare azeotropă*). Purificarea substanței utile, prezente într-un azeotrop, se face prin distilare azeotropă sau prin blocarea cu substanțe adecvate a componentului nedorit (de ex. obținerea alcoolului etilic absolut din azeotropul alcool etilic-apă folosind agenți higroscopici pentru reținerea apei). Există substanțe care, din cauza abaterilor mari de la idealitate, nu se mai dizolvă complet în stare lichidă (cazul izobutanol-apă, fig. 3). Curbele S_A, S_B delimitează domeniul de imiscibilitate. Un amestec cu o compoziție din acest domeniu

Tabelul 2

Amestecuri azeotrope binare

Componentul A		Componentul B		Date azeotropice	
Denumire	p.f.°C	Denumire	p.f. °C	p.f. °C	% masă A
Apă	100	Acid acetic	86	120,5	32
		Acid clorhidric	— 85	110	79,7
		Acid bromhidric	— 67	126	52,5
		Hidrazină	113,5	120	29
		Tetraclorură de carbon	76,75	66	4,1
		Sulfură de carbon	46,25	42,6	3
		Cloroform	61,2	56,1	2,5
		Alcool etilic	78,3	78,15	4,43
		Benzen	80,2	69,25	8,83
		Fenol	182	99,6	90,8
Tetraclorură de carbon	76,75	Acid formic	100,7	66,65	18,5
		Alcool metilic	64,7	55,7	79,44
		Acetonă	56,35	56,28	11,5
		Alcool etilic	78,3	65,08	84,15
Alcool metilic	64,7	Acetonă	56,4	55,7	12
		Acetonitril	81,6	63,45	19
		Benzen	80,2	58,34	39,6
Alcool etilic	78,3	Dioxan	101,4	78,13	90,7
		Acetat de etil	77,05	71,8	30,8
		Benzen	80,2	68,24	32,4
Alcool butilic	117,75	Acetal	103,55	101	13
		Apă	100	92,4	62
		Toluen	110,75	105,7	27
		Eter butilic	141,9	117,25	88
Alcool amilic	137,8	Formiat de amil	132	130,4	43
		Eter butilic	142,1	134	52
		Eter izobutilic	122,1	121,2	10
Nitro-benzen	210,75	Alcool benzilic	205,2	204	42
		Borneol	213,4	207,75	58,2
		Mentol	216,4	208,35	67,3
Benzen	80,2	Ciclohexenă	83,2	79,8	64,5
		Ciclohexan	80,75	77,5	55
		n-Hexan	68,95	68,87	5
		n-Heptan	98,4	80,1	99,3
Fenol	182,2	Anilină	184,35	186,22	42
		Ciclohexanonă	155	184,5	72
		Benzaldehidă	179,2	185,6	51
		Acetofenonă	202,05	202,25	7,8
		Alcool benzilic	205,5	206	7
		Acetat de fenil	195,7	196,6	12
Acid acetic	118,5	Dioxan	100,35	119,5	77
		Piridină	115,5	139,7	35
		Stiren	145,8	116	17
		Trietil-amină	89	162	12,5
		Etil-benzen	136,15	114,65	66
		o-Xilen	143,6	116	76
		m-Xilen	139	115,38	72,5
		p-Xilen	138,4	115,25	72
		n-Octan	125,8	109	5



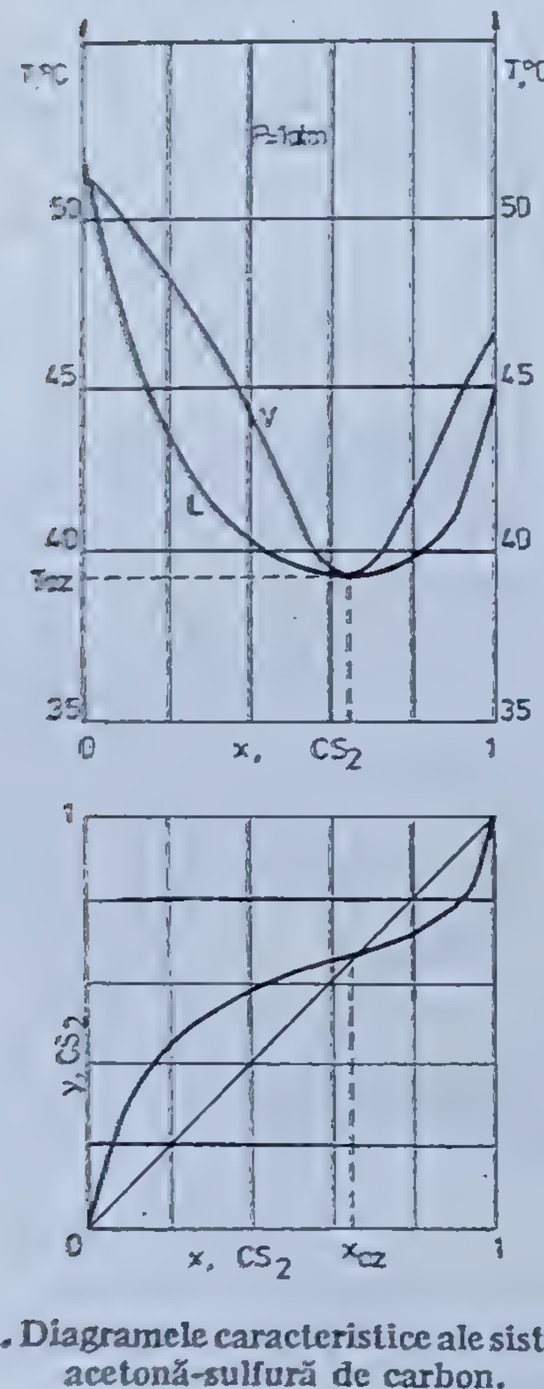


Fig.1. Diagramele caracteristice ale sistemului acetonă-sulfură de carbon.

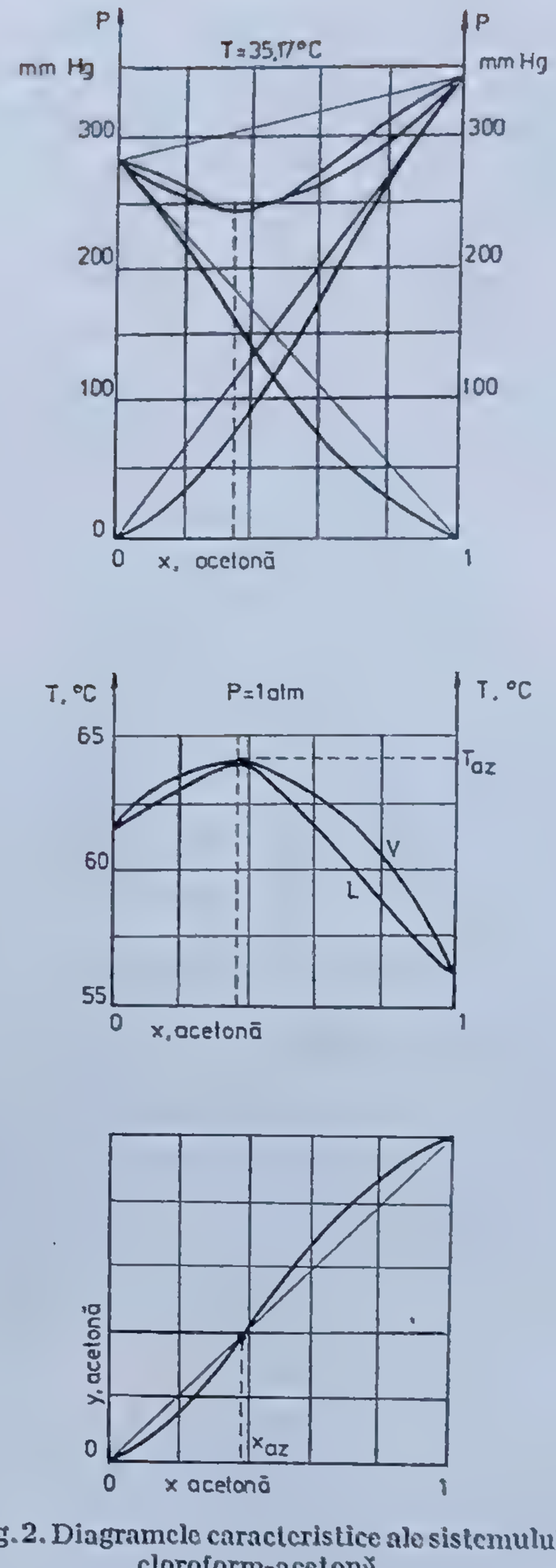
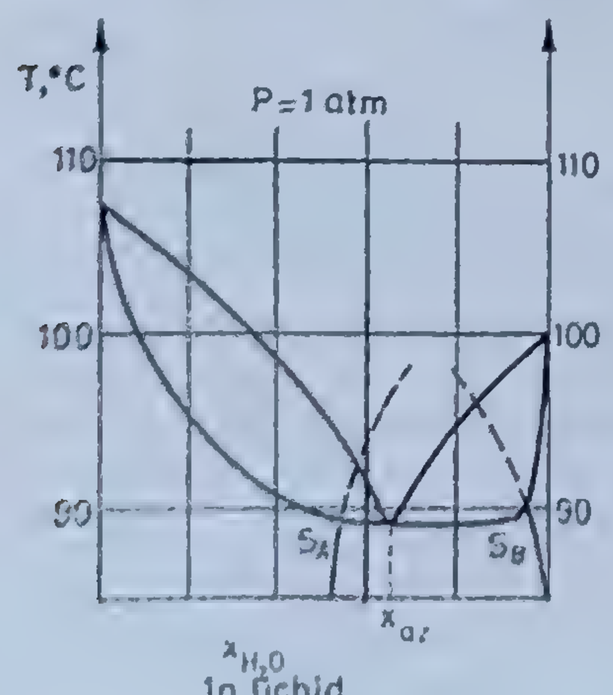


Fig.2. Diagramele caracteristice ale sistemului cloroform-acetonă.



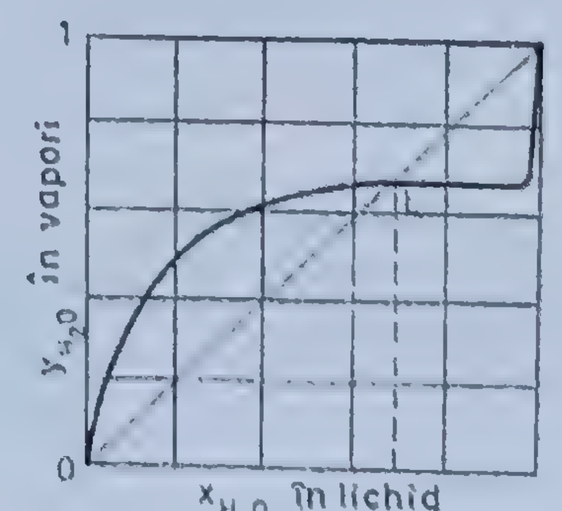


Fig. 3. Diagramele caracteristice ale sistemului apă-izobutanol.

se separă în două faze lichide. Curbele de solubilitate, prelungite punctat în figura 3, prezintă tendința domeniului de imiscibilitate de a se restrînge cu creșterea temperaturii și ele se pot obține mărind presiunea de lucru (împiedicînd astfel fierberea). Amestecurile din domeniul cuprins între S_A și S_B produc vapori cu compoziția x_{AZ} (heteroazeotrop). Se cunosc și situații în care punctul azeotropic este în afara

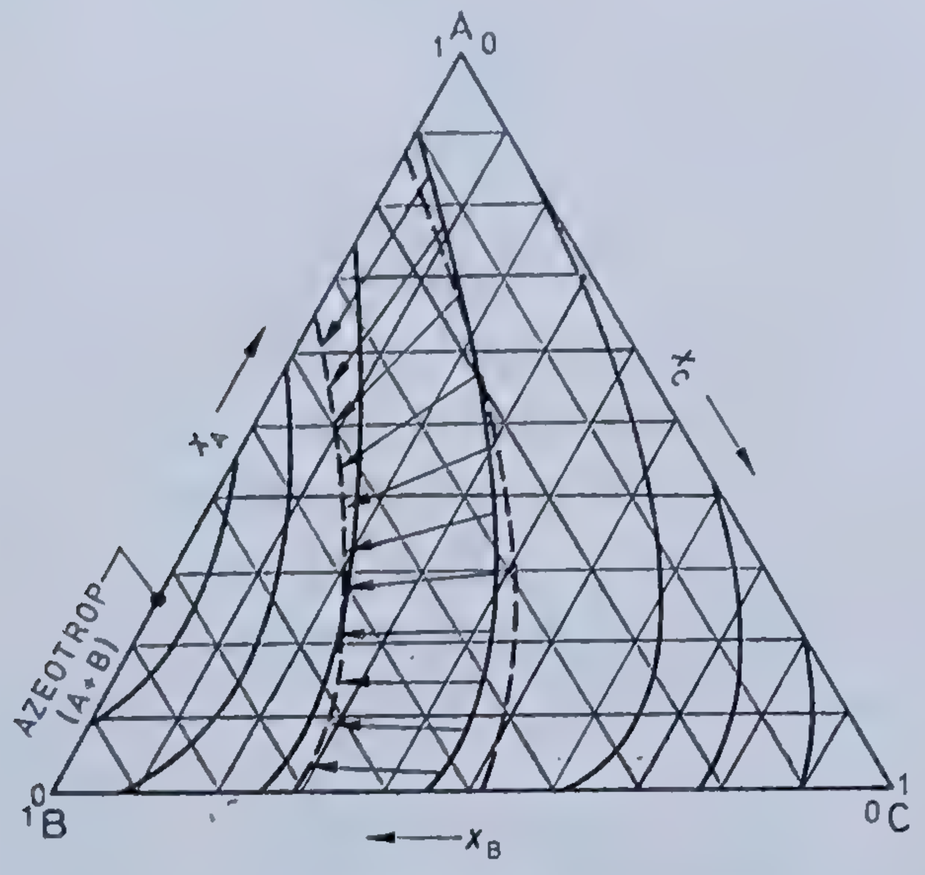


Fig. 4. Echilibrul în sisteme ternare.

domeniului de imiscibilitate (sistemul metil-etil-cetonă-apă). A. în sisteme multicomponente este similar cazului amestecurilor binare. Tratarea echilibrelor multicomponente se face prin explorare numerică (dacă există corelații între valorile coeficienților de activitate și temperatura și compoziția sistemului). Reprezentarea grafică este redată în figura 4, unde curbele pline reprezintă izoterme ale

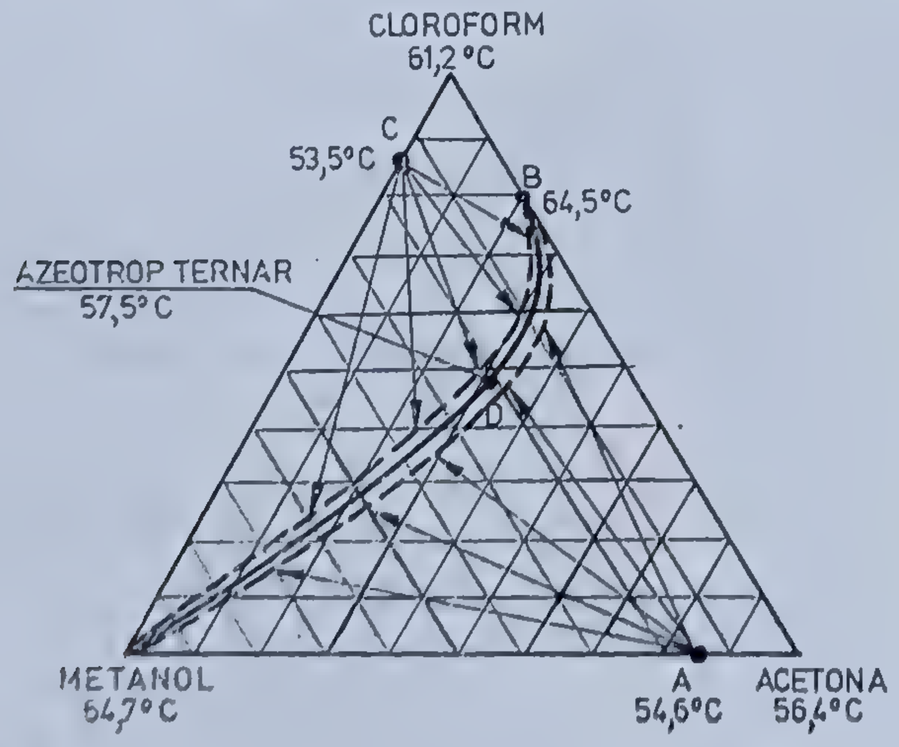


Fig. 5. Azeotropi în sisteme ternare (sistemul metanol-cloroform-acetonă).

lichidului, iar cele punctate izoterme ale vaporilor; cu săgeți drepte sînt unite punctele de pe curba de lichid și cea de vapori, ce corespund echilibrului. Dacă extremul identificat pe aceste familii de curbe ce pot fi citite ca niște curbe de nivel este situat pe una din laturile triunghiului punctul corespunde unui azeotrop binar. În cazul în care curbele se închid în interiorul triunghiului, azeotropul este ternar. În figura 5 este ilustrat cazul sistemului acetonă-cloroform-metanol care prezintă 3 azeotropi binari și unul ternar.

Bibl.: Bratu, Em. A., *Operații și utilaje în inginerie chimică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1970; Suciu, G. C. și Tunescu, R. C. (sub redacția), *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, 2 vol., Ed. Tehnică, București, 1974.

AZIDE, $M(N_3)_n$; $n = 1-3$, săruri ale acidului azothidric, HN_3, în care ionul azidă, N_3^-, se aseamănă foarte mult cu ionii halogenurilor, avînd proprietăți intermediare între clor și brom. **A.** metalelor alcaline, M^IN_3, și alcalino-pămîntoase, $M^{II}(N_3)_2$, sînt substanțe cristaline, **a.** de sodiu NaN_3 cristalizînd în rețea romboedrică, iar cele de potasiu și rubidiu, în rețele tetragonale. **A.** de calciu, $Ca(N_3)_2$, are rețea rombică, iar **a.** de bariu, $Ba(N_3)_2$, rețea monoclinică. **A.** sînt stabile la încălzire, uscate putînd fi păstrate timp îndelungat. Compușii elementelor alcaline disociază termic, ireversibil, în elemente, pe cînd cei ai metalelor alcalino-pămîntoase disociază termic la incandescență, rezultînd un amestec de metal și azotură. Sărurile de litiu, rubidiu și cesiu au proprietăți delicvescente, unele dintre ele formînd hidrați: $LiN_3 \cdot H_2O$, $Ba(N_3)_2 \cdot H_2O$ etc. **A.** hidrolizează cu apa, formînd hidroxid și degajînd acid azothidric, de exemplu:

$$NaN_3 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + HN_3$$

A. metalelor grele explodează prin șoc sau la încălzire. Din acest motiv, $Pb(N_3)_2$, $Hg_2(N_3)_2$, AgN_3, CuN_3 și $Cd(N_3)_2$ se utilizează ca detonatori la înlocuirea fulminatului de mercur. **A.** de plumb, $Pb(N_3)_2$ incoloră, cristalizează în rețea rombică, sau monoclinică. Tot în rețea rombică mai cristalizează și AgN_3 sub formă de prisme albe. După modul de precipitare și solubilitate, ele se aseamănă cu halogenurile metalelor grele corespunzătoare. Astfel $Pb(N_3)_2$, $Hg(N_3)_2$, AgN_3 și TlN_3 sînt greu solubile în apă. **A.** de mercur (I) la încălzire sublimează. **A.** de staniu, lantanoide, fier, cobalt, nichel și zinc formează săruri bazice de tipul $N_3M^{II}OH$ și $N_3M^{III}(OH)_2$. De asemenea se cunosc **a.** duble, cum sînt: $Cd(N_3)_2 \cdot KN_3$; $Co(N_3)_3 \cdot NH_4N_3$; $Ni(N_3)_2 \cdot KN_3$, precum și complecși în care ionul **a.** funcționează ca ligand: $Li[B(N_3)_4]$; $Na_2[Sn(N_3)_6]$; $Na_3[Cr(N_3)_6]$; $K_2[Pt(N_3)_6]$; $[Co(en)_2(N_3)_2]N_3$. **A.** se utilizează la prepararea azotului pur sau a metalelor de mare puritate, prin disociere termică. Sinteza lor se face prin tratarea la cald a amidurilor metalice cu protoxid de azot:

$$NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + H_2O$$

sau prin acțiunea amoniacului gazos, la cald, asupra pulberilor metalice, oxizilor, hidroxizilor, carbonaților sau azotaților. De exemplu:

$$M + 3\,n\,NH_3 = M(N_3)_n + 9\,\frac{n}{2}\,H_2$$

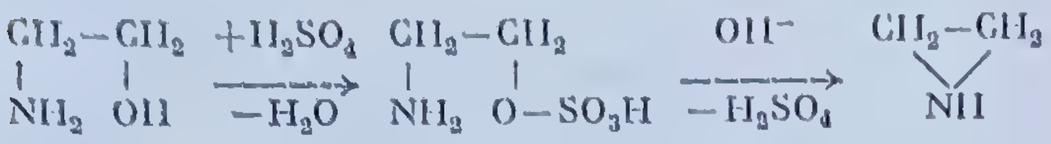
Se pot obține și prin reacții de dublu schimb.

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, Ed. Tehnică, București, 1972.

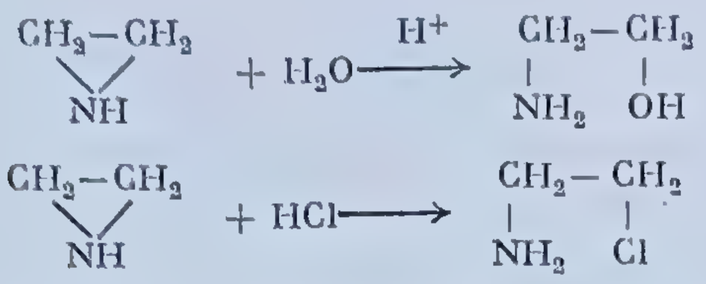
AZIRIDINE (etileniminе), clasă de substanțe conținînd în moleculă ciclul etileniminic, cu doi atomi de carbon și unul de azot (sînt analogii azotați ai etilenoxizilor). Se obțin în general din aminoalcoolii corespunzători.

Cel mai important reprezentant al clasei este *etilenimina*, CH_2-CH_2 (NH), masă mol. 43,07, lichid volatil cu miros amoniacal, p.f. 56°C. Se prepară pornind de la etanolamină,

care este întîi transformată într-un sulfat acid și apoi tratată cu hidroxid alcalin:



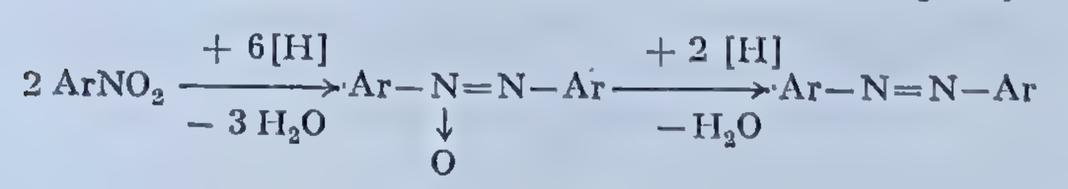
Poate fi alchilată sau acilată la grupa NH, dar dă ușor și reacții de adiție prin deschiderea ciclului:



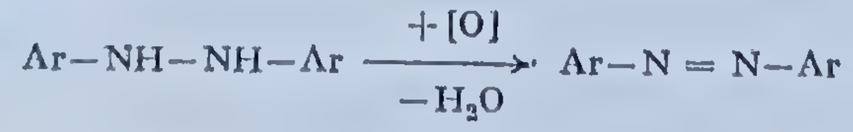
Etilenimina este stabilă în absența acizilor. Cu urme de acid clorhidric se polimerizează violent, chiar la temperatura camerei.
Se folosește ca intermediar în sinteze organice, în special pentru medicamente citostatice.

AZLACTONE, v. OXAZOLONE

AZODERIVAȚI, clasă de compuși organici cu formula generală $R-N=N-R'$, în care radicalul bivalent $-N=N-$ este denumit grupare **azo**, iar R și R' pot fi identici sau diferiți. Mai importanți din punct de vedere practic sînt **a.** *aromatici*. Aceștia sînt substanțe cristalizate, colorate, insolubile în apă, solubile în alcool și benzen. Culoarea lor se datorează grupei cromofore $-N=N-$. Pot exista sub două forme diastereoizomere E și Z. **A.** simetrici se pot obține prin reducerea nitroderivaților aromatici în mediu alcalin cu pulbere de fier sau zinc și hidroxid de sodiu (intermediar se formează azoxibenzen, care însă se reduce mai departe):

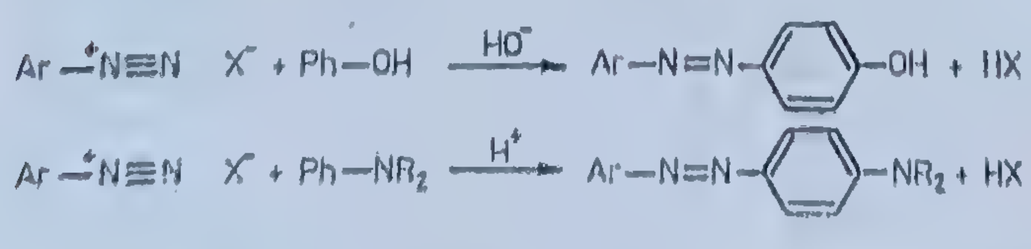


În cadrul acestei reacții se formează și hidrazoderivați, dacă se prelungește acțiunea agentului reducător. Aceștia însă se oxidează ușor, prin simplu contact cu aerul:



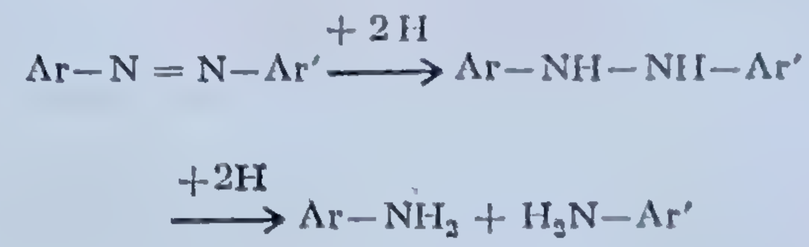
ceea ce poate, de asemenea, să constituie o metodă de preparare.
A. nesimetrici se pot obține prin condensarea nitrozoderivaților cu amine primare:

Metoda cu cele mai multe aplicații, folosită pentru obținerea derivaților substituiți cu grupe amino sau hidroxi, constă în reacția de cuplare a sărurilor de diazoniu cu amine aromatice, respectiv fenoli:

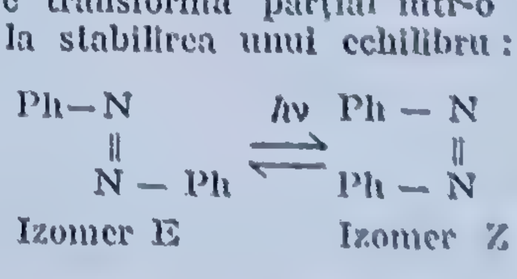


A. aromatici sînt substanțe neutre, care nu reacționează în soluție apoasă nici cu acizii, nici cu bazele. Cu acizii minerali (HCl, H_2SO_4) formează compuși care nu sînt simple săruri, ci implică o modificare mai adîncă;

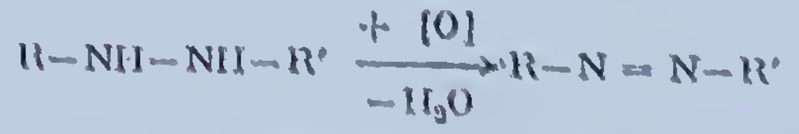
La diluare cu apă se regenerează compusul inițial.
A. se hidrogenează ușor cînd sînt tratați cu agenți reducători. Cu amalgam de sodiu și apă sau cu zinc și hidroxid de sodiu se obțin hidrazoderivați, în timp ce cu agenți reducători puternici, cum sînt acidul iodhidric, clorura stanoasă, ditionitul de sodiu în soluție alcalină, sau prin hidrogenare catalitică, molecula se rupe la legătura dintre cei doi atomi de azot și se obțin amine primare:



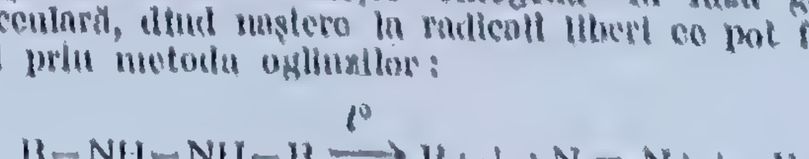
Această reacție servește atît pentru prepararea anumitor amine aromatice primare, cît și pentru stabilirea structurii coloranților azoici, care prin rupere reductivă se transformă în două amine primare mai ușor de identificat.
A. aromatici prezintă o mare stabilitate față de temperaturile ridicate (spre deosebire de **a.** alifatici). Aceasta se datorează unei conjugări a dublei legături $-N=N-$ cu electronii π ai nucleului aromatic, prin care legăturile N—C capătă parțial un caracter de dublă legătură, îngreunînd desprinderea grupei azo sub formă de moleculă de azot. **A.** aromatici stau la baza importantei clase a coloranților azoici.
Reprezentanți mai importanți ai clasei:
Azobenzenul, $Ph-N=N-Ph$, masă mol. 182,24, substanță cristalizată, roșie-cărămizie (forma *trans*, obișnuită) p.t. 68°C; p.f. 295°C, insolubil în apă, solubil în alcool și benzen. Foarte stabil la temperaturi ridicate: poate fi distilat fără descompunere. Prin expunere la lumină UV, izomerul *trans* obișnuit se transformă parțial într-o formă izomeră (p.t.71°C) pînă la stabilirea unui echilibru:



Izomerul Z este mai închis la culoare, are o solubilitate mai mare și are un moment de dipol diferit de zero (3,0 D). Este nestabil și poate fi conservat numai la întuneric; la lumina difuză a zilei trece în izomerul stabil, E. **A.** *alifatici* sînt mai puțin importanți din punct de vedere practic. Se obțin prin oxidarea hidrazoderivaților alifatici, dar — spre deosebire de cei aromatici — sînt necesari agenți oxidanți mai puternici, ca dicromatul de potasiu:



A. inferiori (de ex. azometanul cu $R = R' = CH_3$) sînt substanțe gazoase, mai puțin stabile, care, încălzite la temperaturi ridicate, se descompun în alcani și azot; această descompunere este o reacție omogenă în fază gazoasă, unimoleculară, dînd naștere la radicali liberi ce pot fi recunoscuți prin metoda oglinzilor:



Descompunerea este însoțită de formarea alcanilor inferiori și a alchenelor, caracteristică reacțiilor radicalilor liberi. **A.** alifatici se descompun în acid clorhidric concentrat în alchilhidrazine și aldehide (intermediar având loc izomerizarea la hidrazone):

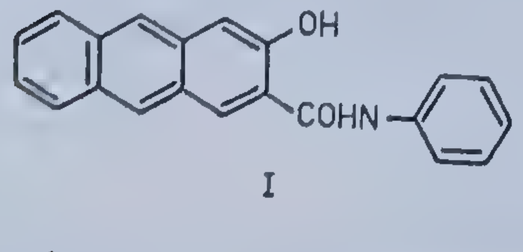
$$R-N=N-CH_3 \xrightarrow{H^+} R-NH-N=CH_2 \xrightarrow[H^+]{+H_2O} R-NH-NH_2 + CH_2O$$

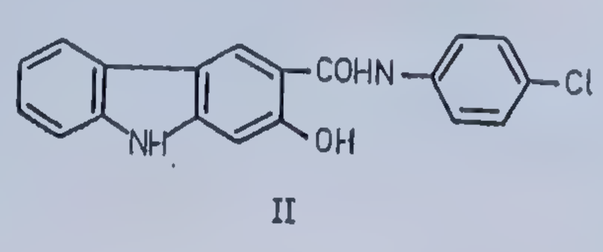
Reprezentanți mai importanți ai clasei:
Azometanul, Me—N = N—Me, masă mol. 58,086, gaz incolor, p.f. 1,5°C, mult mai puțin stabil ca azobenzenul. Încălzit la 450—550°C se descompune dînd etan și azot, alături de puțin metan și etenă.
Azoizobutironitrilul, cristale, p.t. 106°C, preparat din acetonă, acid cianhidric și hidrazină, apoi oxidînd hidrazina formată, este un inițiator de polimerizare.
În sfîrșit, se cunosc și a. *semiaromatici*, Ar—N = N—R, cu o stabilitate intermediară între cea a a. aromatici și alifatici. Se obțin prin oxidarea hidrazoderivaților semiaromatici, cu agenți oxidanți de putere intermediară față de cei aromatici și alifatici (oxid de mercur):

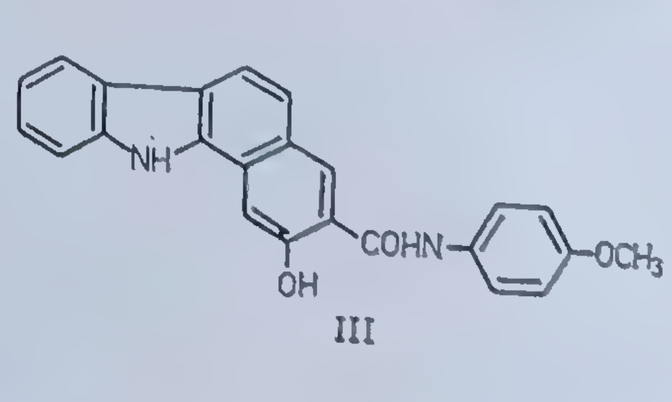
$$Ar-NH-NH-R \xrightarrow[-H_2O]{+[O]} Ar-N=N-R$$

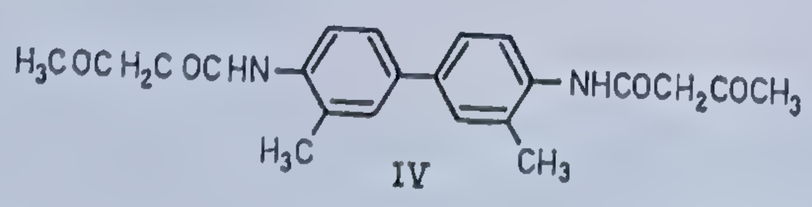
Se descompun mai ușor decît cei aromatici. Prin hidroliză cu acid clorhidric concentrat dau arilhidrazine și aldehide alifatice.
V. și *Aza*, *Coloranți azoici*, *Hidrazoderivați*, *Nitroderivați*, *Reacție de cuplare*.

AZONAFTOLI, (naftoli AS), sînt componente de cuplare folosite la obținerea direct pe fibra textilă a unor coloranți azoici insolubili, în urma cuplării cu săruri de diazoniu stabilizate („azosăruri").

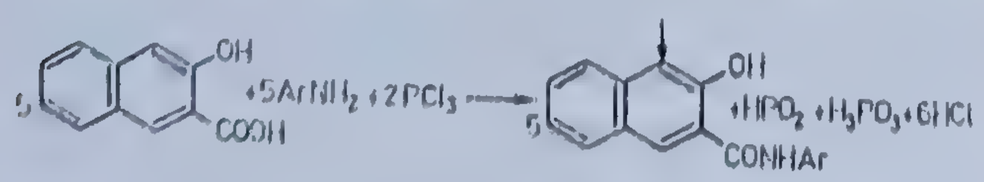

I


II


III


IV

A. se folosesc și la obținerea unor pigmenți azoici valoroși. Din punct de vedere chimic, a. sînt arilide ale unor acizi aromatici orto-hidroxicarboxilici (în special acidul 2-hidroxi-3-naftoic) sau arilide ale unor acizi β-cetonici.
Obținerea arilidelor acidului 2-hidroxi-3-naftoic (acidul BON) constă în acilarea unor amine aromatice cu acid BON într-un solvent inert (toluen, clorobenzen), în prezență de PCl_3. Reacția se desfășoară la temperatura de fierbere a solventului pînă la încetarea degajării de acid clorhidric, după care masa se alcalinizează, se antrenează cu vapori de apă solventul, iar arilida precipitată se filtrează:



(săgeata indică poziția în care are loc cuplarea cu sărurile de diazoniu).

Aminele folosite la acilarea cu acid BON pot fi diferite, rezultînd o varietate mare de arilide, ale căror proprietăți diferă în privința solubilității lor în soluții alcaline, prin substantivitatea deosebită față de fibrele celulozice, prin nuanțele rezultate în urma cuplării cu diverse săruri de diazoniu și prin rezistențele vopsirilor față de agenții externi. În tabel sînt prezentate principalele arilide ale acidului BON și aminele din care provin.

Aminele utilizate la obținerea principalelor arilide ale acidului BON

Amina	Denumirea arilidei
Anilină	Azonaftol A
2-Toluidină	Azonaftol OT
2-Anisidină	Azonaftol OA
4-Fenetidină	
5-Metoxi-2-toluidină	
3-Nitroanilină	Azonaftol MNA
4-Cloranilină	
5-Clor-2-toluidină	
2,5-Dimetoxianilină	
3-Clor-4,6-dimetoxianilină	
4-Clor-2,5-dimetoxianilină	
1-Naftilamină	Azonaftol ANF
2-Naftilamină	

Cu acești a. se obțin, cu săruri de diazoniu adecvate, coloranți cu nuanțe portocalii, roșii, violet și albastre. Pentru nuanțe închise, se utilizează a. proveniți de la alți acizi *orto*-hidroxicarboxilici. Culori verzi se obțin cu naftolul AS—GR (I), culori brune cu naftolul AS—LB (II) și culori negre cu naftolul AS—SG (III). Nuanțe de galben rezultă cu arilidele unor acizi β-cetonici, ca de exemplu naftolul AS—G(IV) (cuplarea se face la gruparea metilenică activă).

Bibl.: Floru, L., Laugfeld, H. W., Tărăbășanu, C., *Coloranții azoici*, Ed. Tehnică, 1980, pp. 458—460.

AZOT, N_2, nemetal, din grupa V A, *Z* 7, *A* 14,0067, în mediul ambiant se prezintă în stare gazoasă, avînd molecula diatomică. Atomii de a. sînt legați printr-o legătură triplă :N≡N: (figura 1), caracterizată printr-o mare simetrie. Abundența a. în scoarța terestră este de 0,03% mai ales sub formă liberă. Cea mai importantă sursă de a. o constituie aerul atmosferic, care conține 78,08% a. molecular în volume, respectiv 76,5% în greutate. El se mai găsește în majoritatea gazelor naturale, precum și sub forma unor zăcăminte de azotați de sodiu sau de potasiu, fiind o componentă valoroasă a regnului animal și vegetal. **A.** natural este alcătuit dintr-un amestec de doi izotopi stabili, ^{14}N (99,62%) și ^{15}N (0,38%), în raport constant de 272 : 1 și realizează un ciclu

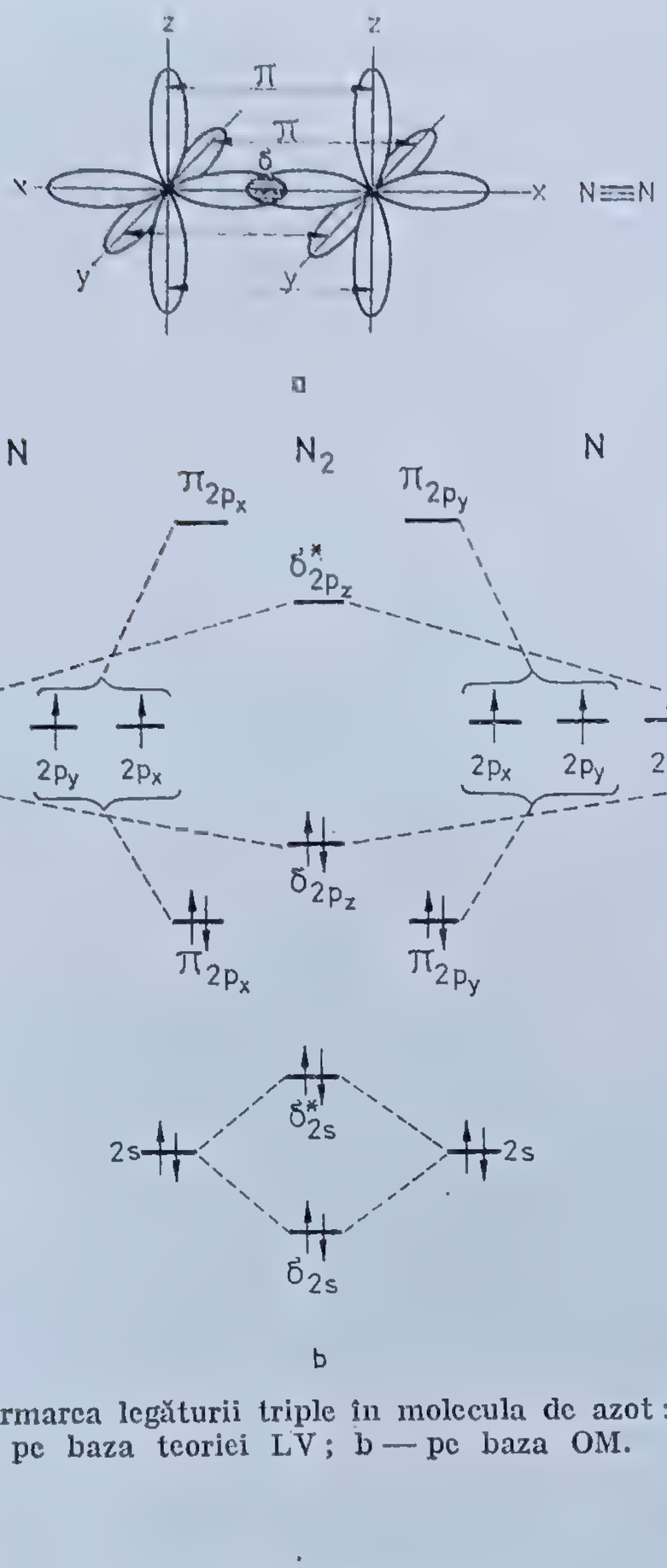


Fig. 1. Formarea legăturii triple în molecula de azot: a — pe baza teoriei LV; b — pe baza OM.

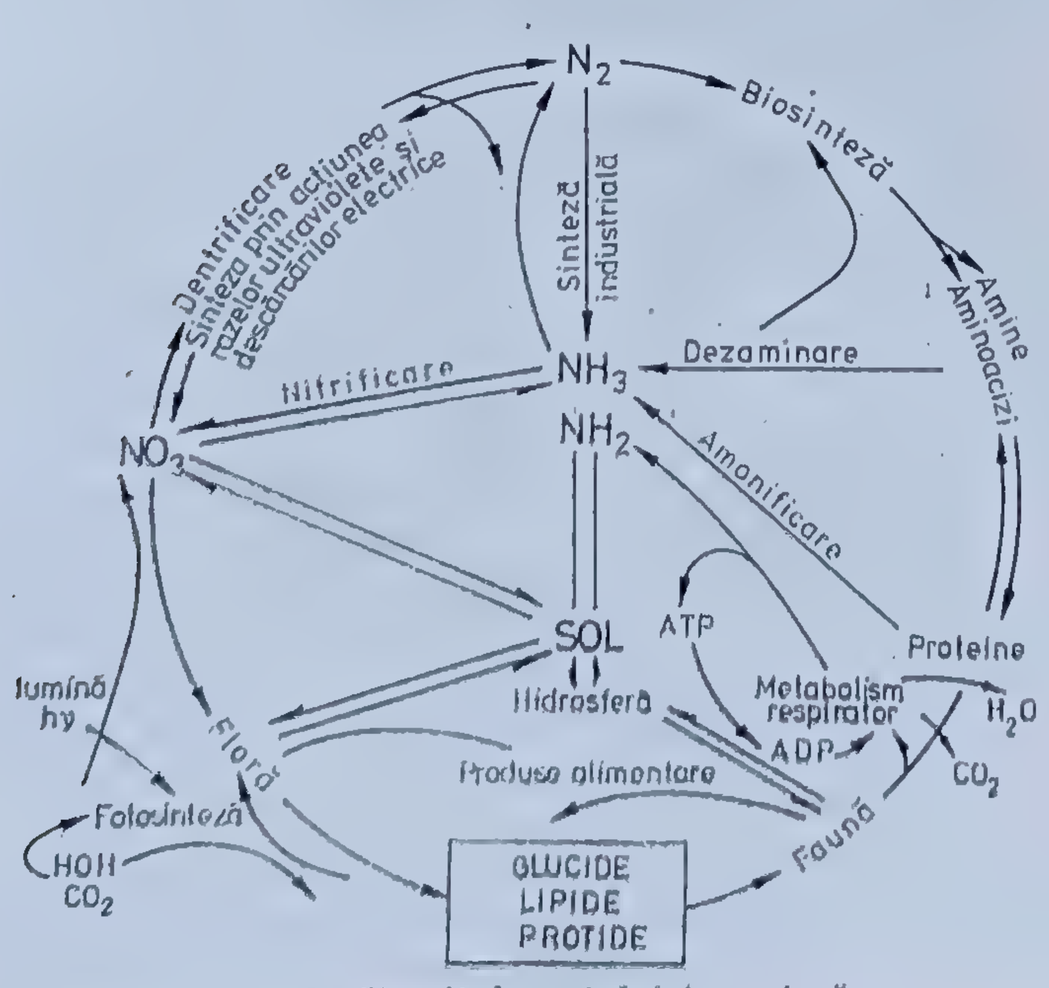


Fig. 2. Circuitul azotului în natură.

între azotul atmosferic și cel de natură organică (figura 2). A fost descoperit de către D. Rutherford (1772) și izolat de către J. Priestley (1774). Numele de **a.** i-a fost dat de către A. Lavoisier (1789) și el provine de la două cuvinte grecești: (*a.* „fără" și *zoe* „viață"), deci „fără viață" deoarece nu întreține viața. J. A. Chaptal (1823) îl denumește *nitrogen* (care derivă de la cuvintele grecești: *natron* „salpetru" și *gennao* „a produce"), însemnînd „producător de nitrați". Incolor, inodor și insipid, **a.** are *d* 0,967, mai mică decît a aerului, proprietăți diamagnetice și electronegativitatea 3,07. La temperaturi înalte se disociază cu greu, ajungînd abia la 26 % la 500°C ($\Delta H = 944{,}7$ kJ. mol^{-1}). Această stabilitate îi conferă o mare inerție, fiind totodată un gaz care nu întreține arderea și viața. Se lichefiază la —195,8°C, trecînd într-un lichid incolor și se solidifică la —210°C, cristalizînd în rețele cubice sau hexagonale. Solubilitatea în apă este mult mai mică decît a oxigenului. În condiții normale, **a.** molecular se caracterizează printr-o stabilitate remarcabilă și o reactivitate extrem de scăzută. Neavînd posibilitatea să utilizeze și orbitalii *d* în compuși cum sînt oxoacizii, de exemplu, el formează compuși cu număr de coordinare 3 și legături σ și π(*pp*). Așa se explică faptul că în oxoacizi, ca dealtfel și în oxizi, deși aparent ar putea funcționa în starea de oxidare (V) cum se credea înainte, de exemplu în acidul azotic, în realitate, nu poate exista ca azot pentavalent, starea maximă de oxidare atinsă de el fiind (III). Totodată, **a.** întocmai ca și carbonul, realizează legături duble sau triple prin orbitalii *p* cu ele însele, spre deosebire de analogii lor care formează legături duble cu oxigenul, azotul și sulful, utilizînd orbitalii *d* în sistem conjugat, cum este cazul oxoacizilor. Deosebit de inert din punct de vedere chimic, se combină direct cu hidrogenul numai în anumite condiții de temperatură și presiune (v. *Amoniac*), iar cu oxigenul la temperatura arcului electric sau sub acțiunea descărcărilor electrice (v. *Acid azotic*). La temperaturi înalte se mai combină direct cu borul, carbonul și siliciul, formînd *azoturi* (v. *Abrazivi*). **A.** nu reacționează direct cu halogenii și sulful, în schimb se combină prin încălzire la temperaturi cuprinse între 200 și 1 000°C cu metalele, rezultînd *azoturi* metalice (v. *Azoturi metalice*). Interesantă și cu consecințe practice sub aspect aplicativ este reacția **a.** cu hidrogenul în prezența carbonului, la temperatura arcului electric, cînd se obține *acid cianhidric*, cu randament 33 %:

$$H_2 + N_2 + 2\,C \rightleftharpoons 2\,HCN$$

De asemenea, **a.** poate reacționa la temperaturi înalte cu unele combinații chimice cum ar fi CH_4, Ca_3C_2, Ca_2Si, rezultînd substanțe foarte importante cu aplicații industriale (acidul cianhidric, cianamida de calciu). **A.** poate funcționa ca *ligand* în cadrul unor combinații complexe cu unele metale tranziționale (Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Co, Ni etc.), de exemplu: $[Ru(NH_3)_5N_2]X_2$; $[Os(NH_3)_4(N_2)_2]X_2$. **A.** nu este asimilabil în stare moleculară de către plante și animale, ci numai sub formă de combinații rezultate mai ales sub acțiunea unor bacterii. Se utilizează pe scară largă la sinteza amoniacului, a îngrășămintelor cu **a.** (azotatul de amoniu și cianamida de calciu), a coloranților cu **a.**, a explozibililor, a medicamentelor etc. Totodată are aplicații ca mediu inert în industria chimică, la transvazarea lichidelor incendiare, la umplerea becurilor electrice etc.

Metode de preparare. În laborator, **a.** se poate obține prin trecerea aerului peste cupru metalic încălzit la roșu, prin descompunerea la cald (70°C) a unei soluții de azotit de amoniu sau a unei soluții de azotit de sodiu în amestec cu clorură de amoniu, prin descompunerea termică a azidelor de sodiu sau de bariu la 300°C ori prin oxidarea amoniacului cu halogeni sau a hidroxilaminei sau a hidrazinei. Industrial, **a.** se extrage din aer, prin lichefierea și distilarea fracționată a acestuia (v. *Aer*). Sin. *diazot, nitrogen*.

— *Amoniacul* v. Amoniac.

— *Acidul azothidric*, HN_3, masa mol. 43,03, lichid anhidru, cu molecule neasociate, incolor, cu miros puternic neplăcut, toxic, p.f. 37°C, se solidifică la —80°C. Ionul azidă N_3^- este format din trei atomi de azot colineari, posedînd o structură liniară, asimetrică (fig. 3). În stare de vapori, irită mucoasele

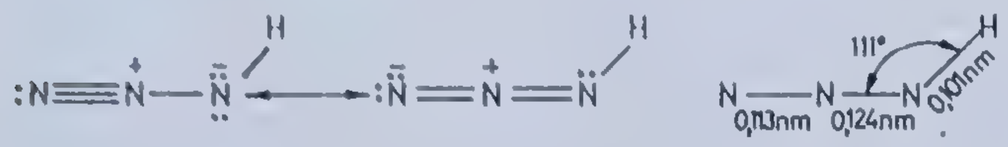


Fig. 3. Structura acidului azothidric.

întocmai ca acidul fluorhidric. Fiind un compus exoterm, atît în stare lichidă cît și de gaz, are mare tendință de a exploda, mai ales în contact cu pulberile metalice, și de a se descompune în elemente. Se descompune fotochimic sub acțiunea luminii. Avînd constanta dielectrică mare, dizolvă sărurile, rezultînd soluții bune conducătoare de electricitate. În soluții apoase, se comportă ca un acid slab, comparabil cu acidul acetic:

$$HN_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + N_3^- \; ; \; K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

deplasînd din combinații acidul carbonic, boric, cianhidric, la rîndul lui putînd fi deplasat cu ușurință din azide de către acizii tari. Acidul azothidric acționează atît ca agent oxidant, cît și ca reducător. Astfel, oxidează hidracizii halogenilor și hidrogenul sulfurat și dizolvă metalele fin divizate, cum sînt: Mg, Zn, Cd, Fe, Al, Cu, Au, Ag, de exemplu:

$$3\,HBr + HN_3 = Br_2 + N_2 + NH_4Br$$

La fierbere sau în prezență de catalizatori, se disproporționează în NH_3 și N_2. Sărurile sale se numesc *azide*: $M^I N_3$, $M^{II}(N_3)_2$ $M^{III}(N_3)_3$. V. *Azide*.

— *Difluorura de diazot* N_2F_2, gaz nestabil, p.t. —195°C și p.f. 105,7°C, este singura monohalogenură dimerizată cunoscută la azot. Există sub forma a doi izomeri dintre care izomerul *cis* 90% este mai reactiv. Se prepară direct din elemente la cald.

— *Tetrafluorura de diazot*, N_2F_4, gaz puțin stabil, p.t. 164,5°C și p.f. —73°C. Singura halogenură de tip N_2X_4 cunoscută la azot.

— *Trihalogenurile de azot*, NX_3; X = F, Cl, Br, I. Dintre ele, trifluorura de azot, NF_3, substanță gazoasă, incoloră, se deosebește net de omologii din grupă, fiind exotermă, foarte stabilă, neexplozivă și nereactivă chiar față de apă. Celelalte trihalogenuri de a. sînt combinații endoterme, nestabile, caracterul intensificîndu-se de la compusul cu clor la cel cu iod. Astfel NBr_3 de culoare galbenă este exploziv chiar la —70°C, de aceea se păstrează în S_2C, CCl_4 sau benzen, la întuneric. Triclorura și tribromura de azot sînt lichide uleioase, iritante (lacrimogene), iar trilodura de azot este o substanță cristalizată cu o moleculă de amoniac, $NI_3 \cdot NH_3$, de culoare neagră, explozivă. Structura lor este asemănătoare cu a amoniacului, fiind o piramidă trigonală cu azotul în vîrf, rezultat al unei hibridizări sp^3, ce poate fi descrisă ca o structură pseudotetraedrică. Trihalogenurile de a., cu excepția NI_3, hidrolizează cu formare de amoniac și acid hipohalogenat:

$$NX_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons NH_3 + 3\,HXO\,;\; X = Cl,\ Br,\ I$$

Din punct de vedere chimic, trihalogenurile de a., cu excepția NF_3, au caracter oxidant și halogenant. Se sintetizează prin reacția dintre amoniac și halogenii corespunzători:

$$NH_3 + 3\,X_2 = NX_3 + 3\,HX$$

A. formează următorii oxizi: N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 sau N_2O_4, N_2O_5 și NO_3.

— *Oxidul de diazot*, N_2O, masa mol. 44,02, gaz incolor, cu miros neplăcut și gust dulce, narcotic, netoxic, inert, ilariant, capabil să întrețină arderea, dar nu și respirația, *d* 1,53, cu indicele de refracție n_D 1,0005084, diamagnetic cu susceptibilitate $-0{,}43 \cdot 10^{-6}$. Puțin solubil în apă (0,67 mol/cm³ la 20°C), este foarte solubil în eter, acetonă și derivați halogenați. Din apă separă cristalohidratul $N_2O \cdot 6\,H_2O$. Are structură liniară asimetrică, cu atomii de azot legați între ei, avînd lungimile legăturilor N—N 0,112 nm și N—O 0,118 nm (figura 4). Dispunînd de 22 electroni, molecula de N_2O este izoelectronică cu CO_2, în stare solidă cristalele lor fiind izomorfe. Prin comprimare și răcire trece ușor într-un lichid neasociat, conservabil în butelii de oțel, cu *d* 1,22, constanta dielectrică 1,55 la 10°C și p.f. —88,5°C. Răcit la —90,5°C cristalizează într-o rețea cubică. Combinație exotermă, oxidul de diazot este stabil pînă la temperaturi în jur de 500°C, după care se descompune eliberînd oxigen, în aceste condiții avînd caracter oxidant:

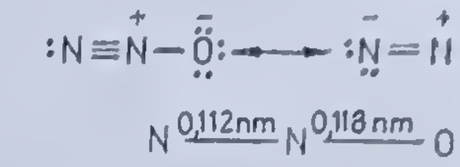


Fig. 4. Structura oxidului de diazot.

$$N_2O \xrightarrow{585-850^\circ C} N_2 + 1/2\ O_2\,;\; \Delta H = -85{,}40\ kJ \cdot mol^{-1}$$

De aceea el întreține arderea, nereacționînd niciodată ca reducător. Fiind un gaz inert din punct de vedere chimic, chiar față de apă, contrar datelor structurale nu se comportă ca anhidridă a acidului azotos. Nu se combină cu oxigenul și rezistă la acțiunea oxidanților. În amestec cu amoniacul sau cu hidrogenul explodează violent și se aprinde în contact cu hidrogenul fosforat. În oxid de diazot ard unele metale, fosforul, sulful și cărbunele de lemn. Se întrebuințează ca narcotic. Se obține prin descompunerea azotatului de amoniu la 260—280°C în prezență de silice, sticlă sau piatră ponce:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2\,H_2O$$

Alte metode se referă la reducerea oxizilor, azotiților, acidului azotos, acidului azotic sau a azotaților cu dioxid de sulf, amalgam de sodiu, clorură de staniu (II) și cupru metalic. Sin. *protoxid de azot*.

— *Monoxidul de azot*, NO, masa mol. 30,01, gaz incolor, monomer, *d* 1,33 paramagnetic, cu un electron necuplat la atomul de azot (figura 5). Se lichefiază greu, p.f. —151,8°C, și prin răcire mai înaintată trece în cristale monoclinice de culoare albastră, p.t. —163,6°C. Slab dimerizat în stare lichidă $(NO)_2$, este dimer în stare solidă, cînd paramagnetismul dispare. Prezența electronului necuplat în structura moleculei de NO îi conferă proprietatea de a forma ioni, și anume *cationi de nitrozil*, NO^+, prin pierderea electronului, în cazul halogenurilor de nitrozil XNO; X = F, Cl, Br sau *anioni de nitrozil*, NO^-, prin acceptare de electroni, de exemplu sărurile de nitrozil NaNO. Monoxidul de azot, în ciuda inerției legăturilor sale, prezintă o stabilitate aparentă. În realitate, el este un compus termodinamic nestabil chiar la temperatura ordinară, putînd exploda prin amorsare cu fulminat de mercur. Reacția de disociere este lentă la temperaturi ridicate, iar la presiuni înalte poate disproporționa:

$$3\,NO \underset{}{\overset{30-50^\circ}{\rightleftharpoons}} N_2O + NO_2$$

Avînd un caracter reactiv cu comportare de nesaturare, monoxidul de azot reacționează cu oxigenul din aer trecînd în NO_2 și cu halogenii rezultînd *halogenuri de nitrozil* de tipul

X_2NO sau XNO; X = F, Cl, Br. Inert faţă de apă, în care este greu solubil, nu reacţionează ca anhidridă acidă. Oxidul de azot se caracterizează prin instabilitate, caracter oxidant,

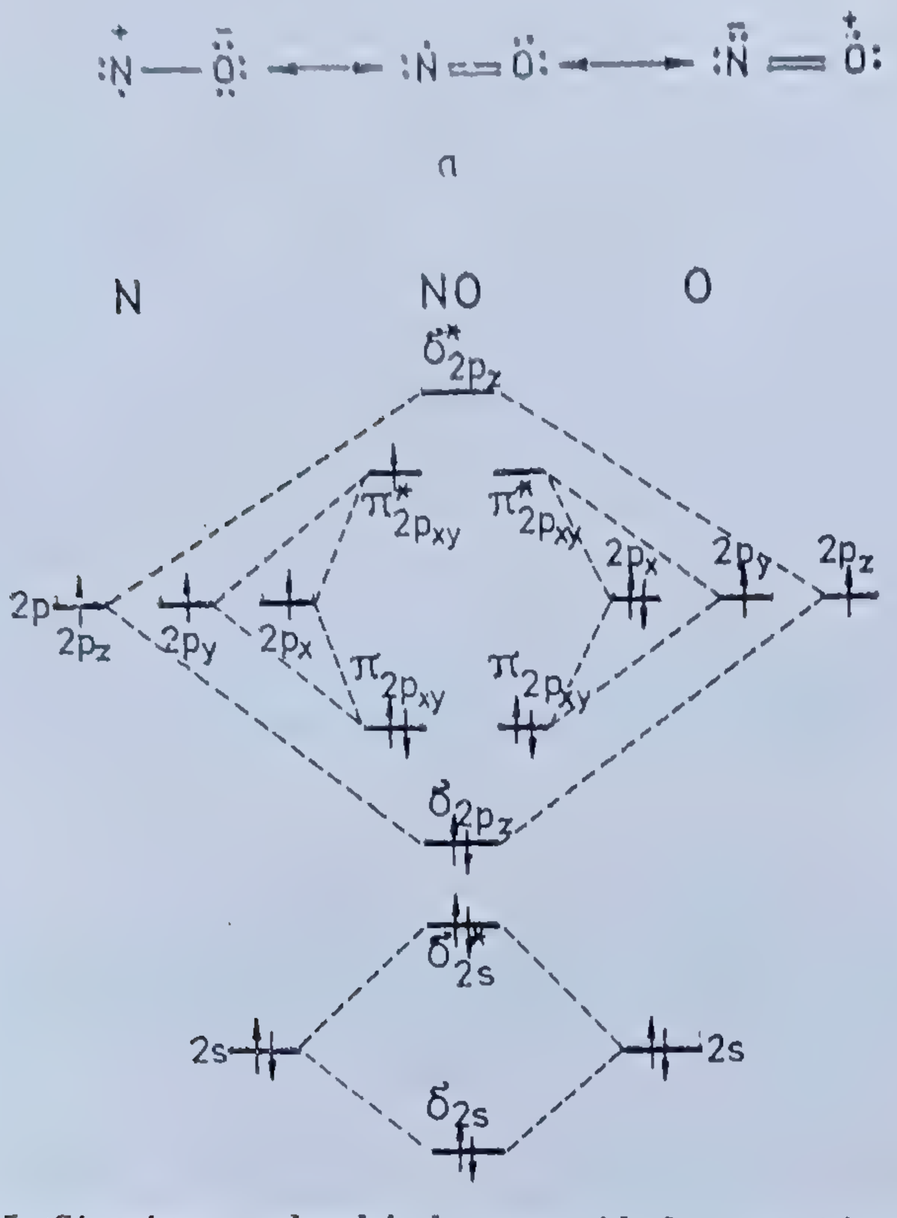


Fig. 5. Structura moleculei de monoxid de azot (a); diagrama nivelurilor energetice a OM (b).

nesaturare şi caracter reducător. Caracterul oxidant se manifestă mai ales la temperatură înaltă, cînd întreţine arderea unor elemente sau compuşi inflamaţi în prealabil. Astfel, amestecul de hidrogen şi oxid de azot arde cu flacără albă sau explodează la aprindere. De asemenea, ard în monoxid de azot compuşii hidrogenaţi, metanul şi acidul clorhidric sub presiune. Hidrogenul sulfurat, hidrogenul fosforat, anhidrida sulfuroasă, oxidul de carbon, disulfura de carbon, fosforul aprins, cărbunele activ se oxidează în monoxid de azot. Oxidanţii energici, ca: acidul hipocloros, acidul cromic, acidul permanganic, oxidează monoxidul de azot pînă la acid azotic, sulfurile sînt oxidate la oxizi, iar sulfiţii la sulfaţi. Hidrogenul în stare născîndă reduce monoxidul de azot în mediu alcalin la hipoazotiţi. Caracterul reducător al monoxidului de azot se manifestă în raport cu oxidanţii, de exemplu: bicromatul de potasiu, permanganatul de potasiu sau apa oxigenată, care-l oxidează la acid azotic. În mod analog se comportă şi peroxizii, dioxizii de Mn sau Pb, cloraţii, percloraţii, iodaţii şi periodaţii. Reacţionează cu oxigenul formînd dioxid de azot. Monoxidul de azot are capacitatea de a funcţiona ca ligand monodentat în cadrul combinaţiilor complexe, cum sînt: $Na_2[Fe(CN)_5NO]$; $[Co(NO)(NH_3)_5]X_2$, sau compuşi de adiţie: $BiCl_3 \cdot NO$; $FeCl_2 \cdot NO$; $PdSO_2 \cdot 2\,NO$. Oxidul de azot se obţine în laborator pe baza a numeroase reacţii chimice de reducere a acidului azotic sau azotos cu metale ca: Bi, Pb, Cu, Ag, Hg sau As_2O_3 ori $FeSO_4$. Industrial se obţine prin sinteză termică din elemente pe baza *procedeului Birkeland şi Eyde* sau prin oxidarea amoniacului la 700°C cu oxigen din aer în prezenţă de catalizatori. V. *Acid azotic*.

— *Trioxidul de diazot*, N_2O_3, masa mol. 76,02, gaz brun roşiatic, *d* 1,47, atît de nestabil încît la temperatura camerei se găseşte aproape complet disociat în NO şi NO_2:

$$N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2;\quad \Delta H = -40{,}56\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Scăzînd temperatura, cele două gaze în amestec se combină sub formă de N_2O_3, rezultînd un lichid de culoare albastră cu p.f. 3,5°C. Se solidifică la —103°C trecînd în cristale tetragonale albastre, starea solidă fiind singura formă în care apare pur. Moleculei de N_2O_3 i s-a atribuit o structură asimetrică (figura 6) redată de hibridul de rezonanţă care corespunde

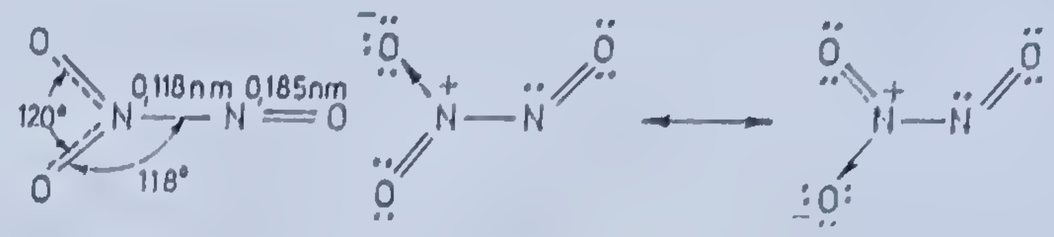


Fig. 6. Structura trioxidului de diazot.

la două structuri limită. În realitate, N_2O_3 este constituit prin unirea unei molecule de NO cu o moleculă NO_2 printr-o legătură covalentă σ, ca rezultat al cuplării electronilor impari de care dispune fiecare moleculă în parte. Trioxidul de diazot se comportă ca anhidridă acidă, reacţia cu apa conducînd la formarea de acid azotos:

$$N_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2\,HNO_2$$

Cu oxigenul reacţionează chiar la —100°C trecînd în dioxid de azot, iar cu ozonul reacţia este însoţită de o flacără albastră, rezultînd NO_3. În contact cu acizii minerali concentraţi, cum sînt: H_2SO_4, H_2SeO_4, $HClO_4$, HBF_4, formează *săruri de nitrozil*, $(NO)HSO_4$, $(NO)HSeO_4$, $(NO)ClO_4$ etc., reacţia cu acidul sulfuric fiind aproape cantitativă:

$$N_2O_3 + 2\,H_2SO_4 = 2\,NO^+ + 2\,HSO_4^- + H_2O$$

Hidroxizii alcalini absorb N_2O_3 formînd azotiţi. Se prepară din oxid de azot cu dioxid de azot sau din oxid de azot cu oxigen:

$$N_2O_4 + 2\,NO = 2\,N_2O_3$$

În laborator, se obţine prin reducerea acidului azotic cu As_2O_3, amidon sau zahăr, sau prin acidularea azotiţilor alcalini cu acid sulfuric.

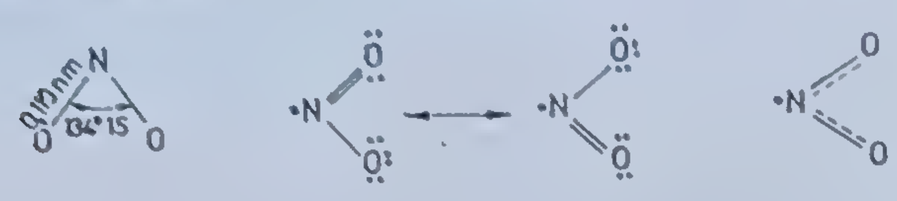
— *Dioxidul de azot*, NO_2, masa mol. 46,01, gaz galben-brun, mai greu decît aerul, nu arde şi nu întreţine arderea, are miros înecăcios, gust dulceag şi este toxic. Se lichefiază şi se solidifică uşor, p.f. 21,1°C, respectiv p.t. —11,2°C. În stare lichidă este incolor şi uşor volatil, *d* 1,45. Moleculele de NO_2 prezintă o structură angulară, simetrică, triatomică, plană, care acceptă rezonanţa între două structuri mezomere (figura 7). În realitate, NO_2 corespunde unei hibridizări sp^2, avînd, pe lîngă cele două legături covalente σ între atomul central şi cei doi atomi de oxigen, şi o legătură $\pi(pp)$ delocalizată pe întreaga moleculă. Totodată, atomul de azot conţine şi un electron necuplat, fapt care explică paramagnetismul, culoarea vaporilor şi marea capacitate de a dimeriza. În adevăr, monomerul de dioxid de azot nu există decît peste 150°C, sub această temperatură stabilindu-se echilibrul:

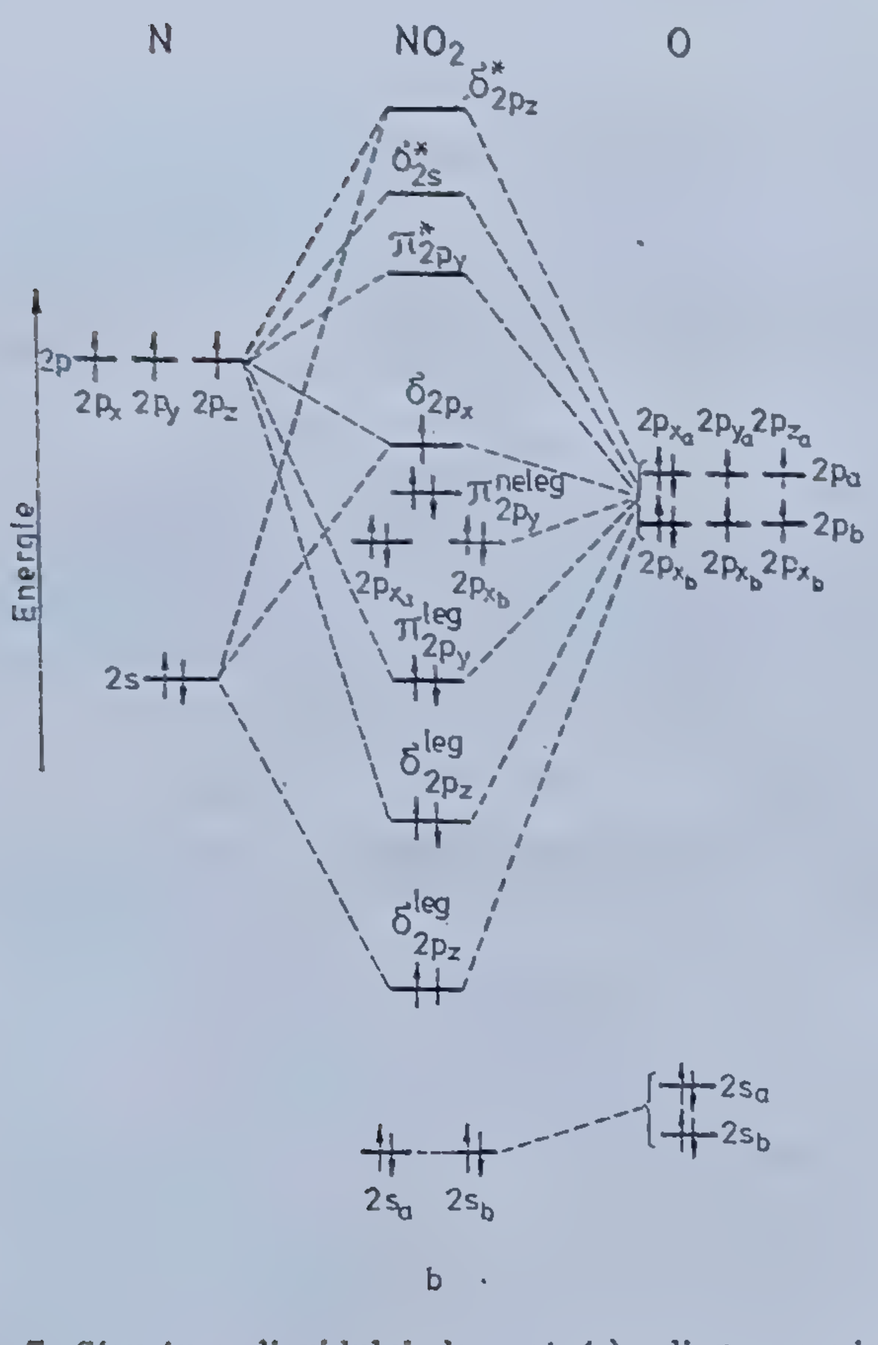
$$2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4,$$

el dimerizînd chiar şi în stare gazoasă. Fenomenul se intensifică cu scăderea temperaturii, dimerizarea fiind foarte avansată în stare lichidă, iar în stare solidă existînd numai sub formă de molecule dimere N_2O_4, cristale dimorfe, cu reţele monoclinice stabile sau cubice nestabile. Dimerul N_2O_4 are o structură plană, angulară, analoagă cu a N_2X_4 (figura 8). Dioxidul de azot se descompune termic şi fotochimic în NO şi oxigen, iar cu apa reacţionează ca o anhidridă acidă mixtă a acizilor azotic şi azotos.

$$2\,NO_2 + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + HNO_3$$

În anumite condiţii este un agent oxidant. Astfel, sulful, fosforul şi carbonul aprinşi în prealabil continuă să ardă în dioxidul de azot. Dintre metale, potasiul se aprinde şi arde





b

Fig. 7. Structura dioxidului de azot (a); diagrama nivelurilor energetice ale OM (b).

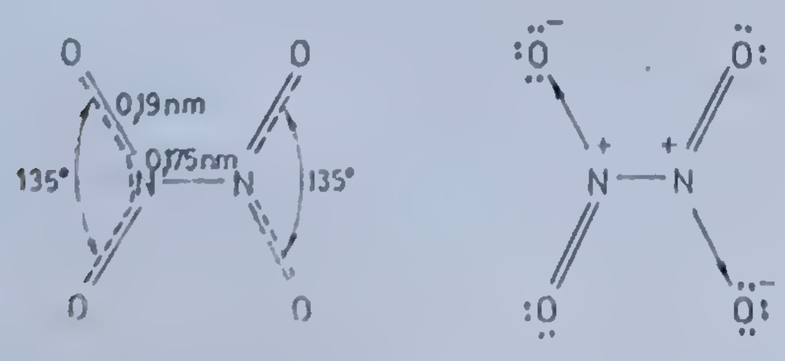


Fig. 8. Structura moleculei de tetraoxid de diazot.

la rece în dioxid de azot gazos, pe cînd Zn, Mg, Ag, Fe, Ni şi Co reacţionează abia între 250—300°C. Cu hidrogenul reacţionează numai în prezenţa buretelui de platină la roşu, cu monoxidul de carbon şi cu hidrogenul sulfurat se reduce la NO, la temperatură obişnuită. În absenţa aerului oxidează o soluţie de iodură de potasiu separînd iod, iar cu amoniacul lichid are loc o explozie chiar la —80°C. Reacţia cu hidroxizii alcalini sau cu oxizii alcalini sau alcalino-pămîntoşi conduce la formarea unui amestec de azotiţi şi azotaţi. Se combină cu acidul sulfuric formînd hidrogeno-sulfatul de nitrozil, $(NO)HSO_4$:

$$2\,NO_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons (NO)HSO_4 + HNO_3$$

Deosebit de importantă este reacţia NO_2 cu halogenii spre a forma *săruri de nitril*, NO_2X; X = F, Cl, Br, care conţin ionul NO_2^- rezultat prin pierderea electronului necuplat, de către molecula de NO_2. Acest ion are o structură liniară, fiind izoelectronic cu CO_2. În stare anhidră, dioxidul de azot reacţionează cu compuşii organici ca oxidant, nitrant sau diazotant (cu compuşii aromatici, amine aromatice) etc. Concentrat, atacă violent organele respiratorii şi acţionează asupra muşchilor inimii provocînd moartea. Produce edem pulmonar şi scăderea tensiunii arteriale, urmată de moarte. Se întrebuinţează ca dezinfectant şi agent decolorant al făinii. În laborator se obţine prin descompunerea termică a azotaţilor metalici ($Pb(NO_3)_2$, $AgNO_3$) sau prin reducerea acidului azotic cu dioxid de sulf, azotit alcalin, cupru metalic, anhidridă arsenioasă, sulf etc. Industrial se obţine în cantităţi mari la oxidarea catalitică a amoniacului în vederea preparării acidului azotic, cînd monoxidul de azot obţinut iniţial se oxidează ulterior cu oxigenul din aer:

$$NO + 1/2\,O_2 = NO_2$$

(v. *Acid azotic*).

— *Pentaoxidul de diazot*, N_2O_5, masa mol. 108,02, se prezintă sub formă de cristale incolore, strălucitoare, prisme hexagonale, *d* 2,17, p.t. 30°C, p.f. 32,4°C cînd sublimează. Are structură simetrică angulară (figura 9). Nestabil, se descom-

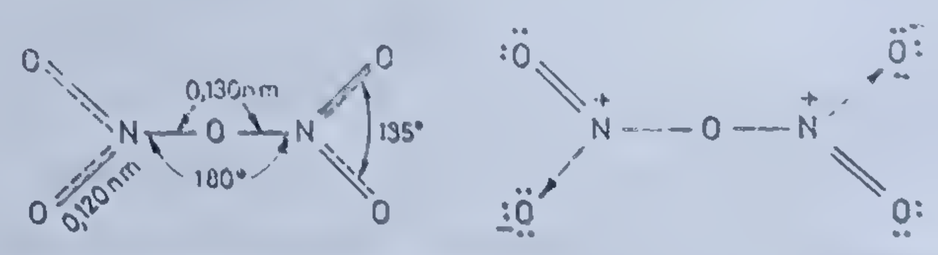


Fig. 9. Structura moleculei de pentaoxid de diazot.

pune chiar la temperatura camerei în NO_2 şi oxigen, putînd fi păstrat numai la întuneric sub 10°C. Delicvescent în aer, este uşor solubil în apă, faţă de care se comportă ca anhidridă a acidului azotic:

$$N_2O_5 + H_2O \rightleftharpoons 2\,HNO_3$$

Este un oxidant energic şi un agent de nitrare. La rece reacţionează violent cu mercurul şi arsenul, iar carbonul, fosforul şi potasiul încălzite ard viu în N_2O_5 lichid. Reacţiile cu CrO_3 şi V_2O_5 au loc chiar la —60°C, cu formarea de *azotat de cromil*, $CrO_2(NO_3)_2$, respectiv *azotat de vanadil*, $VO(NO_3)_3$. Reacţii energice se obţin şi cu substanţele organice, în contact cu naftalina explodînd. Formează compuşi de adiţie, cum sînt $4\,SO_3 \cdot N_2O_5$ şi $5\,SO_3 \cdot 2\,N_2O_5 \cdot 2\,H_2O$.

Este un iritant pulmonar ca şi fosgenul. Se prepară prin deshidratarea acidului azotic concentrat cu anhidridă fosforică fără încălzire şi distilînd produsul rezultat în curent de oxigen ozonizat la 30°C:

$$2\,HNO_3 + P_2O_5 \overset{30°C}{\rightleftharpoons} N_2O_5 + 2\,HPO_3$$

De asemenea se poate obţine şi prin oxidarea anodică a dioxidului de azot dizolvat în acid azotic.

— *Trioxidul de azot*, NO_3, masa mol. 62,012, gaz slab colorat la temperatura camerei. Structura moleculei de NO_3 conţine trei legături covalente simple σ realizate prin hibridi-

rarea sp^2 și o legătură π delocalizată (figura 10). Prin răcire, se solidifică sub forma unui compus cristalin, dimer N_2O_6

Fig. 10. Structura moleculei de trioxid de azot.

Are caracter oxidant. Se prepară prin oxidarea dioxidului de azot cu ozon.

— *Acidul hipoazotos*, HON = NOH, masa mol. 62,03, solid, higroscopic, diprotic, foarte slab, mai slab decît acidul carbonic, solubil în apă în orice proporție.

$$H_2N_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HN_2O_2^- \; ; \; K_1 = 9 \cdot 10^{-8} \text{ la } 25°C$$

$$HN_2O_2^- \rightleftharpoons H^+ + N_2O_2^{2-} \; ; \; K_2 = 1 \cdot 10^{-11} \text{ la } 25°C$$

Este instabil chiar în soluție. Prezența unei duble legături N=N sugerează o structură corespunzătoare izomerilor *cis-trans* (figura 11), forma *trans* fiind cea mai probabilă, cu dis-

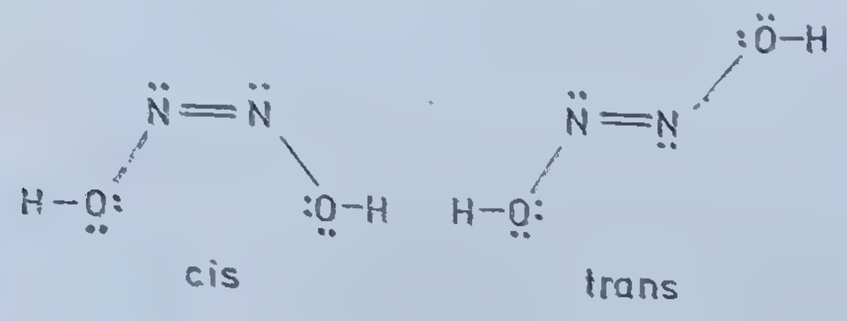


Fig. 11. Structura *cis-trans* a acidului hipoazotos.

tanța N—N egală cu 0,140 nm și cea N—O egală cu 0,118 nm. Hidrogenosulfatul îl reduce la hidrazină, iar permanganatul de potasiu și halogenii îl oxidează la acid azotic în mediu acid. Formează săruri de tipul: $M^I_2N_2O_2$ și $M^I HN_2O_2$, în general greu solubile, cu excepția celor alcaline. Se prepară prin reacția dintre acidul azotos și hidroxilamină:

$$NH_2OH + HNO_2 = H_2N_2O_2 + H_2O$$

— *Acidul azotos*, HNO_2, masa mol. 47,02, acid slab, mai puternic decît acidul acetic, stabil numai în soluții diluate sub 50°C, neputînd fi izolat în stare pură:

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + H_3O^+ \; ; \; K = 6 \cdot 10^{-4} \text{ la } 0°C$$

Structural, prezintă doi izomeri *cis-trans*, cel din urmă fiind mai stabil (figura 12). Ionul NO_2^- are o structură unghiulară,

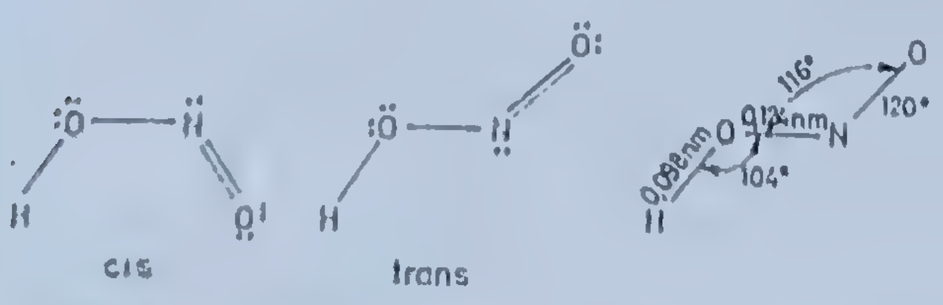


Fig. 12. Structura *cis-trans* a acidului azotos.

simetrică cu unghiul O—N—O de 131,15°, ce presupune existența unui hibrid de rezonanță între două structuri limită și o hibridizare sp^2. Alături de cele două legături covalente σ este prezentă și o legătură π delocalizată. Datorită structurii sale, ionul NO_2^- poate coordina în jurul ionilor metalici, fie prin atomii de azot, fie prin cei de oxigen, formînd complecși, cum sînt: $[Coen_2(ONO)_2]^+$ *nitrilocomplecși* colorați în galben deschis și $[Coen_2(NO_2)_2]^+$ *nitrocomplecși* colorați în roșu cărămiziu. La cald se descompune în NO_2, NO și H_2O. Poate funcționa ca agent reducător față de $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, MnO_2, PbO_2 sau ca un agent slab oxidant față de ioduri, ioni de Fe(II), NH_3, SO_2, H_2S, H_3AsO_3, NH_2OH etc. Sărurile sale se numesc *azotiți*. Se prepară prin tratarea anhidridei azotoase, N_2O_3, cu apă la 0°C, prin tratarea azotiților cu acid sulfuric, ori prin reducerea acidului azotic cu NO sau hidrogen electrolitic.

— *Acidul azotic*, HNO_3, v. *Acid azotic*.

— *Disulfura de azot*, NS_2, polimer cu structură în lanț frînt (figura 13), pulbere de culoare neagră, care se descom-

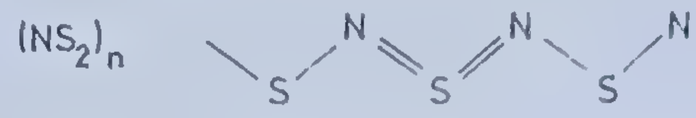


Fig. 13. Structura $(NS_2)_n$.

pune la 100°C în N_4S_4 și N_2S_5. Se prepară evaporînd un amestec de N_4S_4 cu sulf la 125°C.

— *Pentasulfura de diazot*, N_2S_5, lichid roșu închis, se solidifică la —15°C. Cu apa reacționează numai la cald, descompunîndu-se exploziv.

— *Heterocicluri alternative* S—N. Azotul împreună cu sulful formează o mare varietate de heterocicluri cu sulful, în special hexaatomice sau octaatomice. Din această grupă fac parte: ciclotetratiazeni, ciclotiazeni și ciclotiazani. Din grupa ciclotetratiazenilor se menționează:

a) *Tetrasulfura de tetraazot*, S_4N_4, cristale galben-oranj, *d* 2,29, p.t. 178°C, insolubile în apă, solubile în dizolvanți organici. Explodează la șocuri sau prin topire și formează compuși de adiție. Structura ei ar putea fi reprezentată prin opt structuri de rezonanță. Hibridul care ține seama de existența legăturilor π realizate cu electronii *p* are structura

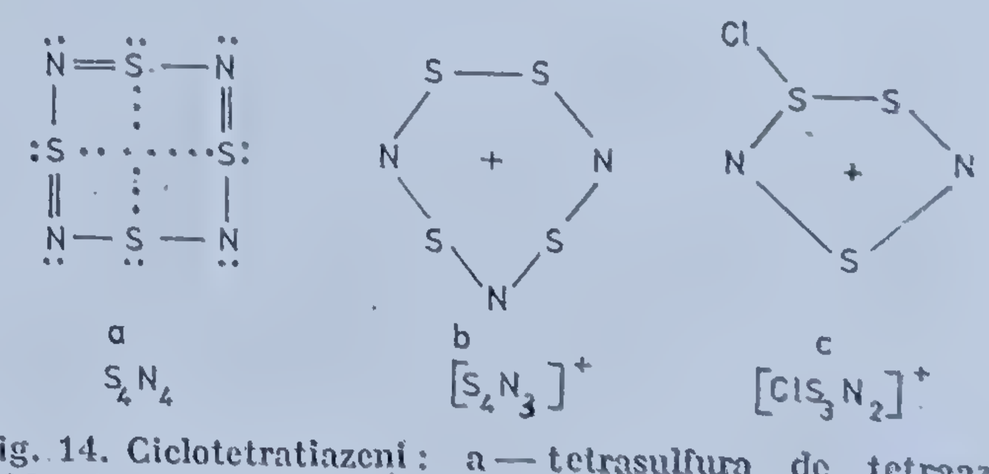


Fig. 14. Ciclotetratiazeni: a — tetrasulfura de tetraazot, S_4N_4; b — ionul ciclotetratiazeniu, $[S_4N_3]^+$; c — ionul clorciclotritiadiazeniu, $[ClS_3N_2]^+$.

dată în figura 14 a. Se obține prin tratarea diclorurii de sulf cu amoniac în S_3C sau a sulfului cu amoniac lichid și la presiune:

$$6\,SCl_2 + 16\,NH_3 = S_4N_4 + 12\,NH_4Cl + 2\,S$$

b) *Ionul ciclotetratiazeniu*, $[S_4N_3]^+$, cu structură ciclică (figura 14 b) participă la formarea compușilor de tiotritiazil: S_4N_3X; X = F, Cl, Br, I, NO_3, ClO_4, SCN.

c) *Ionul de clorciclotritiadiazeniu*, $[ClS_3N_2]^+$ se găsește în compuși cu ClS_3N_3 Cl, cristale monoclinice, cu structură ciclică (figura 14 c).

Ciclotiazanii formează patru grupe de substanțe, și anume: $(OSNH)_3$ cu S(IV), tetraoxociclotetratiazani; $(O_2SNH)_3$ cu S(VI), hexaoxociclotritiazanul; $(O_2SNH)_4$ cu S(VI), octaoxociclotetratiazanul și $(SNH)_4$ cu S(II), ciclotetratiazani (figura 15).

— *Heterocicluri nealternative cu legături S—S.* Din această grupă fac parte S_4N_2 și $S_4N_2H_2$ denumite ciclodiazotetrasulfani; $(SNH)_4$-ciclotetratiazani, $S_5(NH)_3$-ciclotriazapentasulfani, $S_6N_2H_2$-ciclodiazahexasulfani și S_7NH-cicloazaheptasulfani (figura 16). Dintre aceștia, S_4N_2 este un lichid care se purifică prin distilare la 60°C, $S_6N_2H_2$, cristale rombice

Fig. 15. Ciclotiazani.

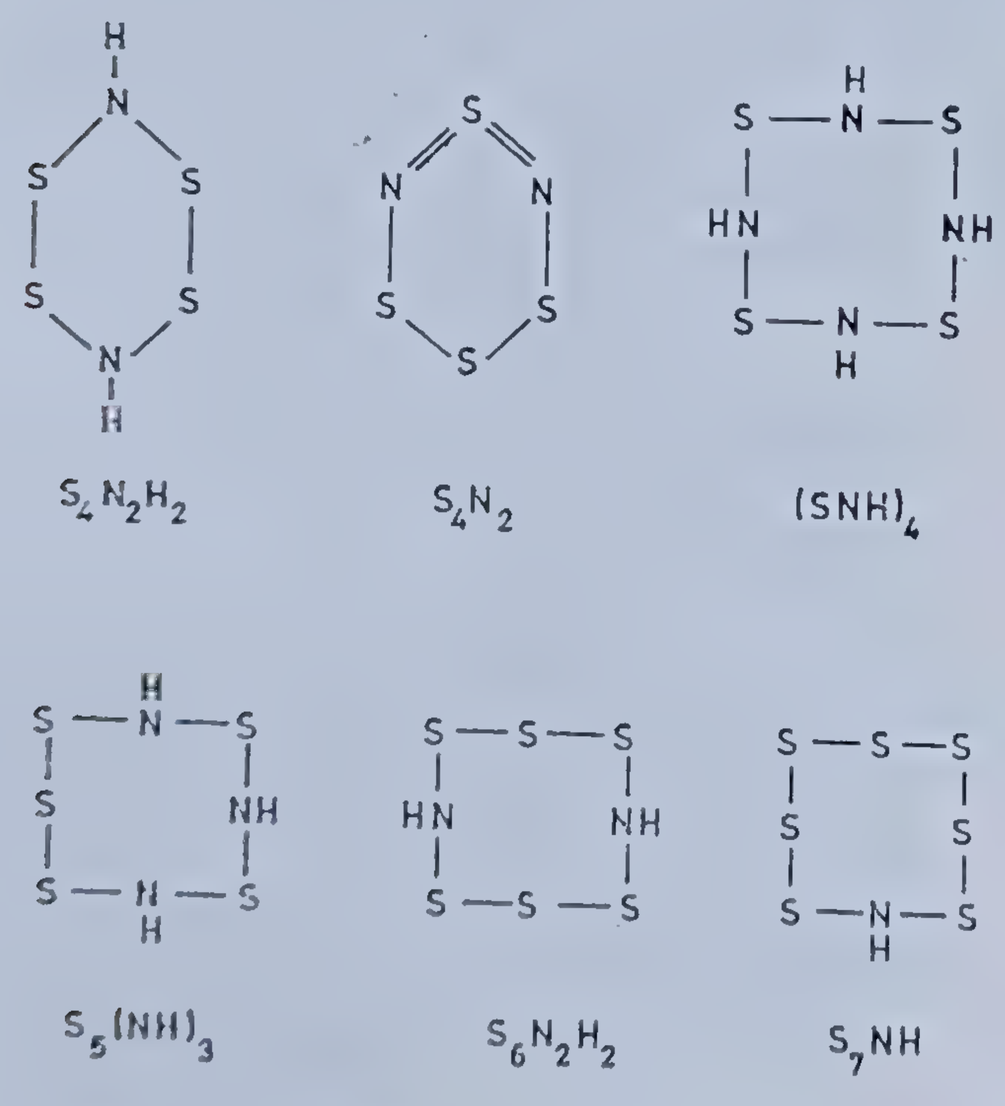


Fig. 16. Heterocicluri nealternative cu legături S—S.

incolore, insolubile în apă, solubile în dizolvanți organici, cu caracter slab acid, iar S_7NH, cristale monoclinice, galben-incolore, solubile în S_2C.

Bibl.: Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, 1970; Marcu, Gh., Brezeanu, M., Băică, A., Bejan, C., Cătuneanu, R., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981; Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1972.

AZOTAT DE AMONIU v. **AZOTAȚI.**

AZOTAȚI, $M(NO_3)_n$; $n = 1—4$, săruri ale acidului azotic. **A.** metalelor alcaline sînt polimorfi, cu excepția celor de litiu și sodiu care cristalizează numai trigonal (tip calcită). **A.** metalelor alcalino-pămîntoase cristalizează în sistemul cubic. Uneori **a.** cristalizează în rețele monoclinice [Mg, Pb, Mn (II), Co(II), Hg(I), Tl(I), Cr(III), Fe(III)], sau în rețele triclinice [Bi, La, Ln, Au(III)]. Majoritatea **a.** sînt substanțe cristaline, alb-incolore în cazul metalelor din grupele principale și divers colorate în cazul elementelor tranziționale. În general, se topesc la temperaturi nu prea înalte, cuprinse între 25,8°C și 470°C. Prin încălzire, **a.** metalelor alcaline, cu excepția celui de litiu, trec în azotiți cu degajare de oxigen:

$$2\,MNO_3 = 2\,MNO_2 + O_2;\ M = Na,\ K,\ Rb,\ Cs$$

A. metalelor în stările de oxidare (II) și (III), prin calcinare, trec în oxizii corespunzători cu degajare de NO_2 și oxigen. Prin calcinare, **a.** metalelor nobile se descompun în metale, NO_2 și oxigen. Dacă în soluții apoase **a.** nu au proprietăți oxidante, întocmai ca și clorații, prin uscare la temperaturi ridicate devin puternic oxidanți datorită degajării de oxigen. Pe această proprietate se bazează utilizarea azotatului de potasiu la fabricarea prafului de pușcă, în amestec cu sulf și cărbune. Cristalele de $Ba(NO_3)_2$ și $Pb(NO_3)_2$ au proprietăți birefringente, iar cele de $Pb(NO_3)_2$ manifestă fenomenul de piezoelectricitate. Sub acțiunea radiațiilor X, **a.** de stronțiu devine fluorescent. **A.** metalelor se dizolvă ușor în apă. De asemenea, majoritatea **a.** sînt ușor solubili în alcool cu excepția celor de K, Cs, Sr, Ba, Tl(I), Bi, Rb(III), Ag și Hg(II) care au solubilitate foarte mică. Spre deosebire de **a.** de potasiu, rubidiu și cesiu, care nu sînt higroscopici, cei de sodiu, calciu, bismut, zirconiu, fier (III), cadmiu și aur (III) sînt foarte higroscopici; iar cei de Li, Be, Mg, Al, Ca, In, Tl, Y, Sc, Ni, Pd(II), Cu(II), Th și UO_2^{2+} sînt delicvescenți. **A.** metalelor din grupele IIIA—VIA și cei ai metalelor tranziționale hidrolizează cu apa în mod asemănător cu halogenurile sau alte săruri solubile. De exemplu:

$$Al(NO_3)_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3\,HNO_3$$

Spre deosebire de **a.** metalelor alcaline, substanțe anhidre, marea majoritate a **a.** metalici formează cristalohidrați cu 0,5—9 molecule de apă.

A. bazici rezultă fie prin hidroliza unor **a.** metalici [Sb, Bi, Tl, Zr, V, Au, Hg(I) și Hg(II)], fie prin tratarea **a.** normali cu hidroxizi alcalini. De exemplu:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightleftharpoons Bi(NO_3)_2OH + HNO_3$$

$$Pb(NO_3)_2 + KOH = Pb(OH)NO_3 + KNO_3$$

Ei pot fi grupați în mai multe clase importante : $M(NO_3)_2 \cdot M(OH)_2$, M = Mg, Cd ; $M(OH)NO_3$, M = Mn, Zn, Hg, Pb ; $M(OH)_3NO_3$, M = Fe, Cr ; $MONO_3$, M = Bi, La, Au ; $M(NO_3)_2 \cdot 3\,M(OH)_2$, M = Mg, Co, Ni, Cu, Cd, Zn ; $M(OH)_2(NO_3)_2$, M = Fe, Cr etc.

A. *dubli*, $2M^{III}(NO_3)_3 \cdot 3\,M^{II}(NO_3)_2 \cdot 24\,H_2O$, asemănători cu alaunii, prezintă un interes deosebit. De la ei derivă mai multe subgrupe, cum sînt : $2\,Bi(NO_3)_3 \cdot 3M^{II}(NO_3)_2 \cdot 24\,H_2O$, M^{II} = Mg, Zn, Co, Ni, Cd ; $2\,La(NO_3)_3 \cdot 3\,M^{II}(NO_3)_2 \cdot 24\,H_2O$, M^{II} = Mg, Zn, Mn, Ni, Cu, Fe, Cd și altele.

Azotato-complecși. Azotatul este un ligand foarte convenabil pentru realizarea de combinații complexe, datorită posibilităților de a funcționa monodentat, dar mai ales chelatic bidentat, închizînd două sau mai multe inele tetraatomice asemănător cu carbonatul. Astfel, hidrații **a.** de uranil și neptunil, în realitate, sînt compuși complecși cu structură de bipiramidă hexagonală : $UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2 \cdot nH_2O$; $NpO_2(NO_3)_2(H_2O)_2 \cdot 4\,H_2O$. Tot actinoidele formează cu ușurință trisazotații chelatici cu coordinare hexagonal-bipiramidală : $[AnO_2(NO_3)_3]^-$; An = U, Np, Pu ; $M^I[UO_2(NO_3)_3]$, M^I = Rb, Cs, K, Tl, NH_4. Un număr mare de tetraazotato-complecși cu coordinare dodecaedrică închid inele tetraatomice în jurul generatorului de complex (figura 1) de tipul $[M(NO_3)_4]^{n-}$,

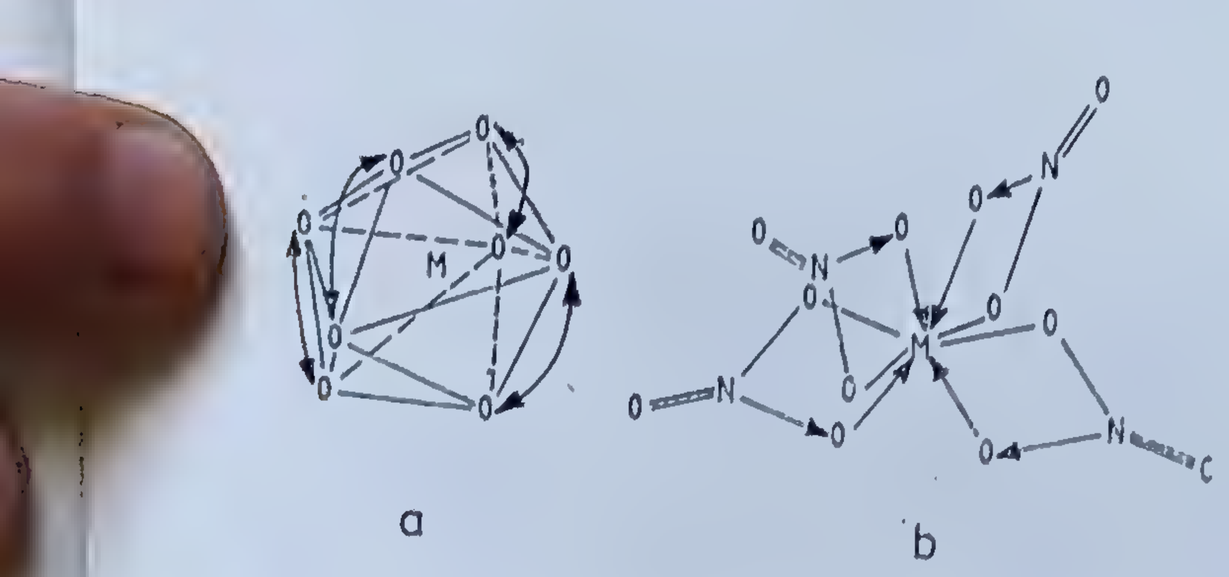


Fig. 1. Structura unui tetraazotatocomplex : a — închiderea inelelor chelatice după muchiile unui dodecaedru trigonal ; b — realizarea legăturilor cu generatorul de complex.

M = Be, Al, Ga, In, Pb, Mn, Fe, Co, Zn, Cd și Hg. O serie de elemente, printre care se numără Ni, Cu, Pd și Au, nu admit coordinația opt, deși formează tetraazotato-complecși : $[M(NO_3)_4]^{2-}$, M = Ni, Cu, Pd ; $M^IAu(NO_3)_4$, M^I = K, Rb, Tl, NH_4. Anionul tetraazotato-auric are structură plan-pătrată cu NO_3^- monodentat, așa cum s-a constatat în cazul compusului $K[Au(ONO_2)_4]$. De asemenea se cunosc penta- și hexaazotato-complecși de tipul : $M_2^I[M(NO_3)_5]$, M = In, Tl, La și $M_2^I[Tl(NO_3)_6]$, precum și complecși mixți, ca : $[Pd(NO_3)_2(NH_3)_2]$; $H_2[ZrO(NO_3)_4] \cdot 4\,H_2O$.

Metode de obținere. În principiu metodele de obținere a **a.** se pot clasifica în : tratarea oxizilor, hidroxizilor sau combinațiilor cu acid azotic, dizolvarea metalelor în acid azotic sau prin reacții de dublu schimb. Industrial se utilizează tratarea oxizilor, hidroxizilor sau carbonaților cu oxizi de azot ($NO + NO_2$), în curent de aer :

$$2\,NaOH + NO_2 + NO + O_2 = 2\,NaNO_3 + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + NO_2 + NO + O_3 = 2\,NaNO_3 + CO_2$$

De asemenea se utilizează dubla descompunere a sărurilor. De exemplu :

$$Ca(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = 2\,NaNO_3 + CaSO_4$$

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl$$

A. de sodiu și potasiu se întrebuințează pe scară largă ca îngrășăminte. Eficacitatea lor este mare în special în soluri acide, deoarece din punct de vedere fiziologic ele au proprietăți alcaline. **A.** de potasiu este, de asemenea, un îngrășămînt foarte valoros, conținînd două elemente principale de nutriție : azot și potasiu. Ele se mai întrebuințează la fabricarea produselor pirotehnice, la conservarea cărnii și a altor produse alimentare, în industria sticlei, a chibriturilor etc.

A. *de sodiu*, $NaNO_3$, masa mol. 85,00, cristale incolore, hexagonale, *d* 2,27, p.t. 308°C, se descompune la 380°C, transformîndu-se în azotit de sodiu și oxigen. Ușor solubil în apă 42,2% la 0°C și 67,6% la 119°C, slab higroscopic. Păstrat în condiții nefavorabile se aglomerează uneori. Se extrage din zăcăminte naturale sau se fabrică prin procedee sintetice. Din zăcămintele naturale conținînd 65—95% $NaNO_3$ se extrage prin dizolvare la cald, în contracurent, după care se recristalizează. **A.** de sodiu pur, rafinat, ajunge la 99—99,5% $NaNO_3$. Principalele zăcăminte naturale de **a.** de sodiu se găsesc în Chile (250 milioane tone), Argentina, Columbia, Mexic, Bolivia, S.U.A., U.R.S.S. și Egipt. Industrial se fabrică prin neutralizarea hidroxidului sau a carbonatului de sodiu cu acid azotic. Procedeul nu este economic, din cauza consumului mare de acid azotic. În majoritatea cazurilor se utilizează absorbția în alcalii a oxizilor de azot evacuați de la fabricarea acidului azotic în sistemele de absorbție, evitîndu-se astfel poluarea atmosferei. Soluțiile obținute care conțin amestecul de azotit și azotat de sodiu se supun procesului de inversiune, cînd se tratează cu acid azotic pentru transformarea în azotat. Soluția slab acidă se neutralizează cu carbonat de sodiu, se evaporă în vid, se cristalizează și se centrifughează (figura 2). Pentru producerea unei tone de $NaNO_3$ 98% se consumă 0,66 tone Na_2CO_3. **A.** de sodiu se poate obține și prin metode de dublă descompunere a sărurilor. Acestea au particularitățile lor, fac produsul mai higroscopic și fac necesară respectarea anumitor condiții de lucru. Produsul tehnic, conținînd 99% $NaNO_3$ cu umiditate sub 2%, se ambalează în saci de iută, butoaie de lemn, lăzi de lemn sau saci de hîrtie. Se recomandă ca îngrășămînt mai ales în culturile de sfeclă de zahăr, legume, pajiști.

A. *de potasiu*, KNO_3, masa mol. 101,10, cristale incolore, rombice, *d* 2,11, p.t. 336°C, după care se transformă în azotit de potasiu cu degajare de oxigen. Se dizolvă în apă 11,6% la 0°C și ajunge la 71,7% la 100°C. Nu este higroscopic. Sinteza lui se poate realiza ca în cazul **a.** de sodiu, prin neutralizarea soluțiilor de hidroxid sau carbonat de potasiu cu acid azotic, prin absorbția gazelor nitroase în soluții alcaline sau prin dubla descompunere a sărurilor. Primele procedee se utilizează mai rar, din cauza costului ridicat al hidroxidului și carbonatului de potasiu, precum și al acidului azotic. Procedeul de dublă descompunere este cel mai răspîndit. În figura 3 se dă schema de fabricare a KNO_3 prin metoda dublei descompuneri a $NaNO_3$ cu KCl. Unul din procedeele cele mai economicoase de fabricare a KNO_3 constă din reacția dintre clorura de potasiu și dioxidul de azot sau acidul azotic.

A. *de calciu*, $Ca(NO_3)_2$, masa mol. 164,10, incolor, alb, cristalizat monoclinic, formează mai mulți cristalohidrați cu 1—4 molecule de apă. La temperatura obișnuită, din soluții cristalizează forma α, stabilă, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$. Anhidru se topește la 561°C. Hidrații și sarea anhidră sînt foarte higroscopici și solubili în apă și se aglomerează la aer. Pentru a-i micșora higroscopicitatea se amestecă cu azotat de amoniu 5%. Se obțin fie prin neutralizarea acidului azotic cu hidroxid de calciu sau cretă ($CaCO_3$) (figura 4), fie prin acțiunea gazelor nitroase asupra laptelui de var sau a oxidului de calciu. Soluția obținută se supune inversiunii, se filtrează, se evaporă și se cristalizează. În comparație cu **a.** de sodiu și de potasiu, **a.** de calciu este un îngrășămînt mai fertin și se fabrică în cantități mai mari, putînd fi folosit la toate culturile și pe toate solurile.

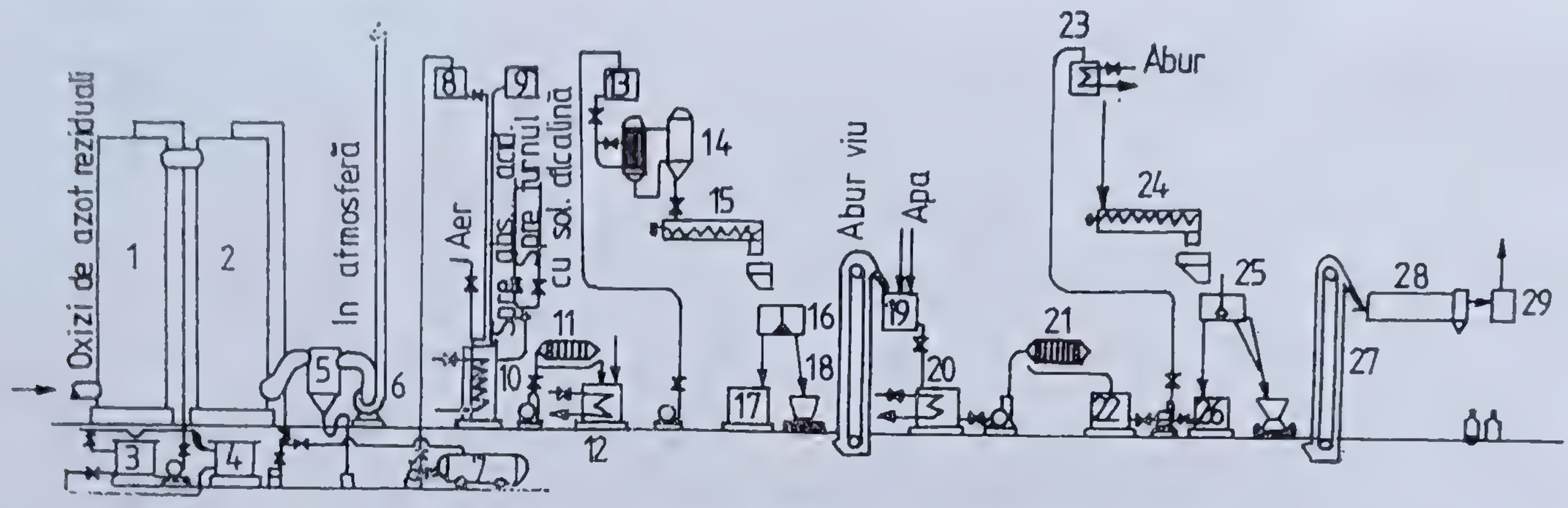


Fig. 2. Schema de fabricare a azotatului de sodiu: 1,2 — turnuri cu alcalii; 3,4 — rezervoare de recepție pentru soluții de azotați și azotiți; 5 — vas colector; 6 — ventilator; 7 — colector pentru soluțiile de azotiți și azotați; 8 — rezervor de presiune pentru soluțiile de azotiți și azotați; 9 — rezervor de presiune pentru acid azotic; 10 — vas pentru inversiune; 11 — filtru presă; 12 — colector pentru filtrat; 13 — rezervor de presiune pentru soluții filtrate; 14 — aparat de evaporare; 15 — cristalizor pentru prima cristalizare; 16 — centrifugă; 17 — colector pentru soluția mamă de la prima cristalizare; 18 — elevator; 19 — vas de dizolvare; 20 — rezervor tampon pentru soluții concentrate; 21 — filtru presă; 22 — colector pentru soluții filtrate; 23 — rezervor de presiune; 24 — cristalizor pentru a doua cristalizare; 25 — centrifugă; 26 — colector pentru soluția mamă de la cea de a două cristalizare; 27 — elevator; 28 — uscător; 29 — ciclon.

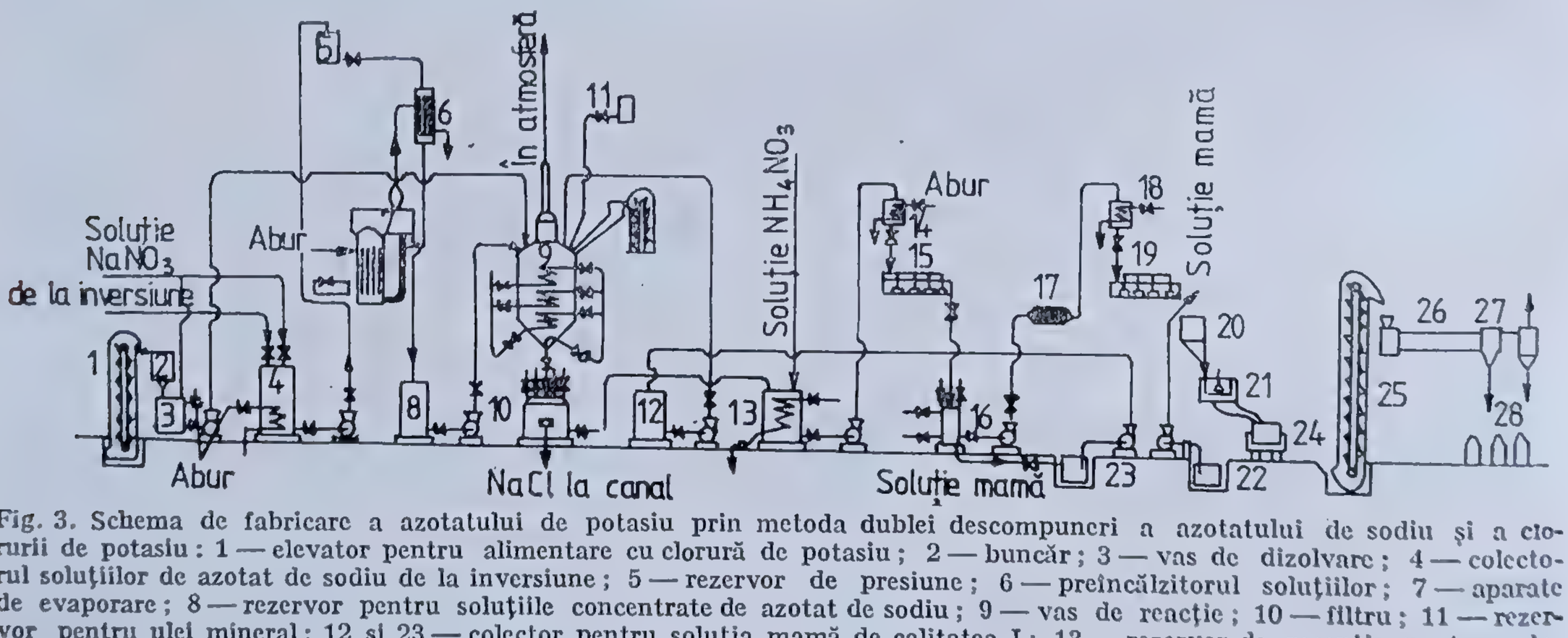


Fig. 3. Schema de fabricare a azotatului de potasiu prin metoda dublei descompuneri a azotatului de sodiu și a clorurii de potasiu: 1 — elevator pentru alimentare cu clorură de potasiu; 2 — buncăr; 3 — vas de dizolvare; 4 — colectorul soluțiilor de azotat de sodiu de la inversiune; 5 — rezervor de presiune; 6 — preîncălzitorul soluțiilor; 7 — aparate de evaporare; 8 — rezervor pentru soluțiile concentrate de azotat de sodiu; 9 — vas de reacție; 10 — filtru; 11 — rezervor pentru ulei mineral; 12 și 23 — colector pentru soluția mamă de calitatea I; 13 — rezervor de recepție pentru soluțiile mame; 14 — rezervor de presiune; 15 — cristalizor; 16 — aparat pentru evaporarea azotatului de potasiu; 17 — filtru presă; 18 — rezervor de presiune; 19 — cristalizor; 20 — buncăr; 21 — centrifugă; 22 — colector pentru soluția mamă a azotatului de potasiu calitatea a II-a; 24 — vagonet; 25 — elevator; 26 — uscător cilindric; 27 — ciclon; 28 — ambalaj.

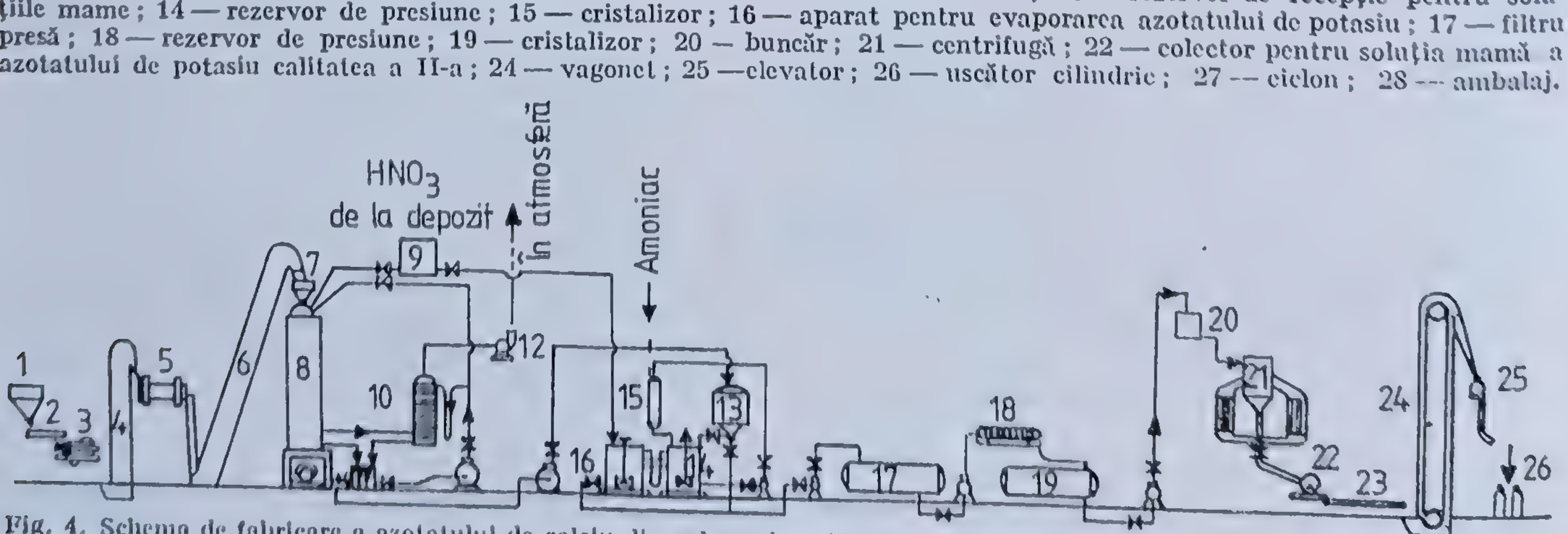


Fig. 4. Schema de fabricare a azotatului de calciu din calcar și acid azotic: 1 — buncăr pentru calcar; 2 și 23 — transportoare; 3 și 25 — concasoare; 4,6 și 24 — elevatoare; 5 — uscător; 7 — buncăr; 8 — turn de neutralizare; 9 — rezervor de presiune pentru acid azotic; 10 — coloană de absorbție pentru oxizii de azot; 11 — rezervor colector pentru soluții; 12 — ventilator; 13 — separator de nisip; 14 și 16 — vase de neutralizare cu agitator; 15 — vas de absorbție; 17 — rezervor pentru soluții; 18 — filtru presă; 19 — rezervor pentru soluții filtrate; 20 — rezervor de presiune; 21 — aparat de evaporare; 22 — tobă de răcire; 26 — produs finit.

A. *de amoniu*, NH_4NO_3, masa mol. 80,05, substanță albă, uneori gălbuie, cristalizată în cinci forme cristaline: cristale tetragonale (sub −16°C), forma α-rombică (între −16° și 32,1°C) cu *d* 1,726, forma β-rombică (peste 32,1°C) cu *d* 1,66, cristale romboedrice (la 84,2°C) cu *d* 1,69 și cristale cubice lipicioase (la 125,2°C). La 169,6°C se topește, iar prin încălzire, puțin peste temperatura de topire, se descompune în amoniac și acid azotic, iar peste 185°C se descompune intens în oxid de diazot și apă. Încălzit rapid la 400—500°C sau sub acțiunea unui detonator se descompune cu explozie, în azot, oxigen și apă, temperatura la care apare pericolul de explozie fiind de 300°C. Prezintă pericol de autoaprindere, fapt care îngreunează utilizarea lui. Este sensibil la loviri, șocuri sau frecare. Este foarte higroscopic și se dizolvă în apă, 118,5 părți la 100 părți apă la 0°C. Procesul are loc cu absorbție de căldură. Se folosește ca îngrășământ pentru aproape toate plantele, aproape toate tipurile de sol și în industria materiilor explozive. Fabricarea NH_4NO_3 se bazează pe neutralizarea acidului azotic tehnic de 48—60% cu amoniac gazos:

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3;\ \Delta H = -166{,}21\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Reacția chimică se desfășoară cu o viteză foarte mare și cu degajare mare de căldură, fiind urmată de îndepărtarea apei din soluția obținută și de granularea produsului finit. Se cunosc mai multe procedee tehnologice. În unele dintre ele, sinteza se realizează fără folosirea căldurii reacției de neutralizare, în altele cu întrebuințarea parțială a căldurii de reacție și sub presiune, sau cu folosirea dublă a căldurii de reacție sub presiune. Cele mai multe procedee de fabricare a NH_4NO_3 funcționează în așa fel, încît evaporarea parțială a soluției să se facă pe seama căldurii reacției de neutralizare (figura 5). Neutralizarea acidului azotic cu amoniac se realizează într-un neutralizator format din două vase cilindrice din oțel inoxidabil. Căldura de neutralizare produce abur în compartimentul de evaporare, care se utilizează ca purtător de căldură. Soluția de NH_4NO_3 70% se neutralizează suplimentar cu o soluție de amoniac și apoi, cu ajutorul aburului rezultat anterior, se concentrează la 98—99% NH_4NO_3, formîndu-se topitura de NH_4NO_3. Aceasta se trimite într-un separator și, de acolo, în turnul de granulare, unde se pulverizează cu un disc rotativ, într-un turn de beton armat, înalt de 30—35 m. În cădere, în contact cu aerul, picăturile se solidifică sub formă de granule, care se trimit, cu ajutorul unei benzi transportoare, la ambalaj. Pentru micșorarea tendinței de

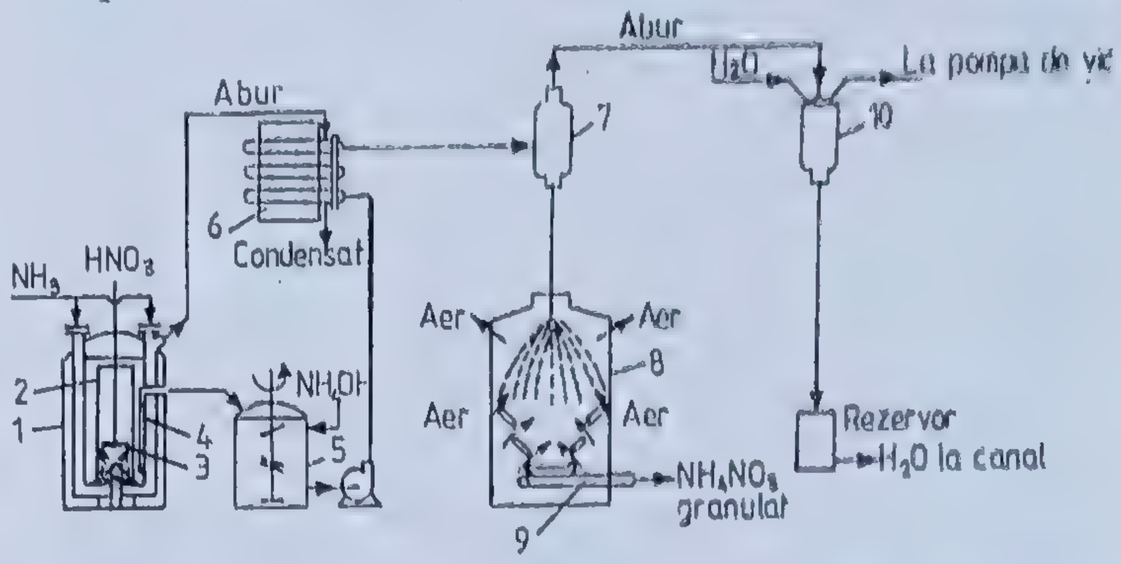


Fig. 5. Schema tehnologică a unei instalații de fabricare a azotatului de amoniu: 1,2 — vase cilindrice din oțel inoxidabil pentru neutralizare; 3 — distribuitor; 4 — închidere hidraulică; 5 — neutralizator suplimentar; 6 — evaporator; 7 — separator; 8 — turn granulare; 9 — bandă transportoare; 10 — condensator barometric.

aglomerare se amestecă (procesul de aglomerare) cu unele substanțe nehigroscopice (azotați de calciu, magneziu, fosfați de calciu etc.), după care granulele se pudrează cu caolin, făină fosforică sau făină de oase. Producția NH_4NO_3 reprezintă circa 23% din producția de îngrășăminte cu azot, iar în țara noastră 30%. Se păstrează în încăperi uscate și sacl. Sin. *nitrați*

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, Ed. Tehnică, București, 1972; V. Părăușanu, *Tehnologii chimice*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982.

AZOTIȚI, $M(NO_2)_n$; $n = 1—3$, săruri ale acidului azotos, alb-incolore sau slab-gălbui, cristaline sau sub formă de pulberi amorfe. Dintre cei cristalini, **a.** de sodiu prezintă rețea rombică, **a.** de potasiu rețea monoclinică, iar **a.** de calciu, stronțiu și bariu, rețele hexagonale (tabelul 1). **A.** metalelor

Tabelul 1

Exemple de azotiți metalici

Compusul	Forma cristalină, aspect	Culoare, caracteristici generale	Densitatea, g/cm³
$LiNO_2 \cdot 2H_2O$	Ace nete	Alb, solubil în apă, alcool, se descompune, 100°C	1,61
$NaNO_2$	Rombică	Incolor, galben, solubil în apă, higroscopic, p.t. 271°C	2,61
KNO_2	Rombică Monoclină	Incolor, solubil în apă și alcool, p.t. 387°C	1,91
$Ca(NO_2)_2$	Cristale	Galben, solubil în apă	
$Ca(NO_2)_2 \cdot H_2O$	Hexagonală	Incolor-gălbui, solubil în apă, delicvescent, greu solubil în alcool	2,23
$Sr(NO_2)_2 \cdot 2H_2O$	Hexagonală	Solubil în apă, se descompune la 240°C	2,40
$Ba(NO_2)_2 \cdot 2H_2O$	Hexagonală	Incolor-galben, solubil în apă, greu solubil în alcool	3,17
$Cu(NO_2)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	Pulbere	Verde, greu solubil în apă solubil în amoniac	
$AgNO_2$	Rombică	Alb, greu solubil în apă, se descompune la 140°C, solubil în amoniac	4,45
$Hg_2(NO_2)_2$		Galben, se descompune în apă rece, se descompune la 100°C	7,33

alcaline și ai metalelor nobile se obțin în stare anhidră, spre deosebire de cei ai metalelor alcalino-pămîntoase, capabili să formeze cristalohidrați cu una sau două molecule de apă, compusul de calciu fiind delicvescent. Derivații metalelor alcaline sînt solubili în apă și higroscopici, spre deosebire de cei de argint și mercur (I), foarte greu solubili. De altfel, **a.** de Hg(I) se descompune prin tratare cu apă la rece. Prin încălzire, **a.** metalelor alcaline, cu excepția celui de litiu, se topesc fără descompunere, pe cînd cei ai metalelor alcalino-pămîntoase, de litiu și ai elementelor tranziționale se descompun între 75—220°C, trecînd în azotați cu degajare de azot, oxid și dioxid de azot. **A.** metalelor nobile și de mercur se descompun cu separare de metal. Stabilitatea **a.** în soluții apoase, în general, este mică, transformîndu-se cu ușurință în azotați în urma oxidării cu oxigenul din aer. În contact cu apa, **a.** metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase hidrolizează. Acidul sulfuric diluat le descompune cu degajare de vapori nitroși. Caracterul chimic predominant este atît oxidant cît și reducător, putînd oxida, de exemplu, KI, Fe(II) sau reduce $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ etc. În amestec, **a.** cristalizează împreună sub formă de săruri duble foarte stabile: $AgNO_2$, HNO_2; $Pb(NO_2)_2 \cdot 2M^I NO_2$, ($M^I$ = Li, Na, K, Rb, Cs). Ionul azotit are capacitatea de a funcționa ca ligand în cadrul combinațiilor complexe, în una din cele două forme tautomere nitro (NO_2^-) sau nitrito (ONO^-), formînd complecși de tipul: $M^I_3[Co(NO_2)_6]$; $M^I_3[Rh(NO_2)_6]$; $M^I_3[Ir(NO_2)_6]$, M^I = K, Rb, Cs, Tl, NH_4, cu rețea cubică; $[Co(NO_2)(NH_3)_5]X_2$ — galben și $[Co(ONO)(NH_3)_5]X_2$ — roz-roșu etc. **A.**, în special cei ai metalelor alcaline, se utilizează ca reducători și oxidanți în industria chimică, de exemplu, la fabricarea coloranților și în medicină. Metodele de preparare se bazează pe descompunerea termică a azotaților alcalini, pe reducerea azotaților cu cocs, fier, dioxid de sulf etc., sau prin reacții de dublu schimb în cazul **a.** cu solubilitate scăzută. Industrial se obțin prin tratarea hidroxizilor sau carbonaților alcalini cu oxid și dioxid de azot:

$$Na_2CO_3 + NO_2 + NO = 2\ NaNO_2 + CO_2$$

Sin. *nitriți.*

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Negoiu D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1972.

AZOTURI METALICE, combinații ale azotului cu metalele, ce pot fi ionice, covalente sau interstițiale. **A.** *ionice* sînt caracteristice elementelor din grupele IA—IIA, cu excepția beriliului, de tipul M^I_3N, respectiv $M^{II}_3N_2$. Sînt substanțe cristaline cu rețele compuse din ioni de M^{n+} și N^{3-} colorate în cenușiu închis, în cazul metalelor alcaline și în negru, cele alcalino-pămîntoase, cu unele excepții. Spre deosebire de Li_3N care este casantă, Ba_3N_2 este foarte dură, iar Sr_3N_2 higroscopică. Stabile în aer la temperatura obișnuită, cea mai stabilă fiind Li_3N, la cald disociază în elemente, iar în atmosferă de hidrogen eliberează amoniac. Tot la cald reacționează cu monoxidul și dioxidul de carbon, reduc oxizii metalici, iar încălzite la 1 000°C se transformă, în prezență de carbon, în clanamidă și carbură. Hidrolizează ușor cu apa, formînd amoniac și hidroxid metalic. De exemplu:

$$Ca_3N_2 + 6\ H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2\ NH_3$$

Acizii minerali le descompun. **A.** de cupru (I), argint, zinc și cadmiu se apropie de cele ionice. **A.** de argint, Ag_3N, este extrem de explozivă chiar în stare umedă, obținîndu-se prin dizolvarea Ag_2O în soluții amoniacale. **A.** *covalente* sînt cele formate de beriliu și elementele din grupele IIIA—VIA, precum și cu unele metale tranziționale. Dintre ele, **a.** de aluminiu, galiu și indiu sînt polimeri cristalini tridimensionali de tip $(MN)_n$ cu structură hexagonal-compactă de tipul würtzită, de culoare alb-cenușie sau neagră, în cazul InN. Stabile în aer la temperatura obișnuită, prin încălzire disociază în elemente. Ge_3N_2, cristalină, neagră, sublimează la temperaturi peste 650°C, iar BiN, de culoare neagră, explodează violent sub acțiunea căldurii. La cald reacționează cu oxigenul, clorul și carbonul. Spre deosebire de GaN și Ge_3N_4, greu solubile în apă, BiN explodează în contact cu apa, Be_3N_2 hidrolizează la rece, iar AlN numai la 100°C:

$$Be_3N_2 + 6\ H_2O \rightarrow 3\ Be(OH)_2 + 2\ NH_3$$

Hidroxizii alcalini și acizii diluați descompun Be_3N_2 și AlN, în aceste condiții, GaN fiind stabilă. **A.** *interstițiale*, caracteristice metalelor tranziționale, se obțin prin inserția atomilor de azot în rețeaua lor, fiind de obicei nestoichiometrice și de compoziție variabilă. Principalele tipuri sînt: MN, unde M = La, Sc, Ce, Pr, Nd, Ga, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr,

Tabelul 1

Azoturi metalice interstițiale

Compusul	Forma cristalină	Culoarea	Duritatea	Densitatea, g/cm³	Punctul de topire, °C
ScN	Cubică (NaCl)	Albastră			2 900
LaN	Cubică (NaCl)	Albă			
TiN	Cubică (NaCl)	Galben-brună metalică	9—10	5,43	2 947
ZrN	Cubică (NaCl)	Galben-metalică	8		2 986
HfN	Cubică (NaCl)	Galben-metalică	8		3 310
VN	Cubică (NaCl)	Neagră	9	6,13	2 320
NbN	Cubică (NaCl)	Neagră	8	8,4	2 573
TaN	Hexagonală	Brun-neagră	8	16,30	3 440
CrN	Cubică (NaCl)	Neagră		5,8	1 770
CoN	Cubică (NaCl)	Neagră		5,9	
WN_2	Cubică	Brun-neagră		5,0	400
Mn_2N	Tetragonală	Cenușie		6,21	
Co_2N	Romboică	Neagră			

Mo, W, Fe, Co, Ni, U, Np, Pu; M_2N, unde M = V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co; M_3N, cu M = Fe, Ni; MN_3 unde M = W, Pd, U și altele. **A.** interstițiale au structuri asemănătoare borurilor și carburilor interstițiale. Cele mai multe au culori cenușii, luciu metalic, sînt opace și bune conducătoare de căldură și electricitate care sînt superioare metalelor corespunzătoare. Numeroase **a.** interstițiale sînt refractare, avînd puncte de topire înalte, cuprinse între 2 300—3 440°C, precum și durități mari (8—10 în scara Mohs), cele mai dure fiind TiN, ZrN, VN, NbN, TaN, HfN (tabelul 1). La temperaturi înalte disociază în elemente, fiind extrem de inerte din punct de vedere chimic, iar la cald reacționează cu vaporii de apă, degajînd amoniac și hidrogen. Rezistă bine la acizi diluați, iar la cald se dizolvă în acid sulfuric, apă regală și acid fluorhidric. Reacționează cu hidrogenul, oxigenul, clorul și cu bazele alcaline. **A.** elementelor alcaline și alcalino-pămîntoase se întrebuințează la obținerea unor metale de înaltă puritate. Dintre ele, Ca_3N_2 are aplicații în agricultură ca fertilizant, deoarece în procesul de hidroliză cu apa degajă amoniac, precum și fungicid. Dintre **a.** metalelor tranziționale TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN și altele, avînd durități mari, apropiate de a diamantului, precum și puncte de topire înalte, se întrebuințează ca materiale refractare sau abrazive.

Metode de preparare. Majoritatea **a.** metalice se obțin prin încălzirea pulberilor metalice în atmosferă de azot. O altă cale importantă de sinteză a lor se bazează pe încălzirea carburilor, hidrurilor, siliciurilor sau aliajelor de tip MCd, MHg unde M = Sr, Ba etc., în atmosferă de azot molecular. **A.** metalelor care nu reacționează direct sau reacționează greu cu azotul molecular se prepară prin încălzirea pulberilor metalice, oxizilor sau halogenurilor corespunzătoare, în atmosferă de amoniac gazos. De asemenea se aplică cu succes metoda disocierii termice a halogenurilor metalelor tranziționale pe fire de wolfram, efectuînd reacția în atmosferă de azot și hidrogen. În cazul bismutului și mercurului, **a.** respective se obțin tratînd halogenurile lor cu amiduri alcaline în mediu de amoniac lichid.
Sin. *nitruri.*

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.

AZOXIDERIVAȚI, clasă de compuși organici cu formula generală $^{-}O-{}^{+}NR = NR'$, în care radicalul bivalent $^{-}O-{}^{+}N = N-$ este denumit grupă **azoxi,** iar R și R′ pot fi identici sau diferiți.

Deși au fost preparați și **a.** alifatici, importanță practică au numai cei aromatici. Aceștia sînt substanțe cristalizate, colorate (de obicei galbene), insolubile în apă și parțial solubile în alcool.

Metoda generală de obținere a **a.** simetrici constă în reducerea blîndă a nitroderivaților aromatici cu sodiu și alcooli sau cu glucoză și hidroxid de sodiu:

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + 2[H]$$

$$2ArNO_2 + 6[H] \longrightarrow Ar-\overset{+}{N}(O^-)=N-Ar + 3H_2O$$

Reducerea se poate efectua și electrolitic. În toate aceste reduceri are loc o condensare între un nitrozoderivat și o arilhidroxilamină (ambii sînt produși de reducere primari ai nitroderivaților):

$$Ar-NHOH + ON-Ar \longrightarrow Ar-\overset{+}{N}(O^-)=N-Ar + H_2O$$

Pe această reacție se bazează și metoda de obținere a **a.** asimetrici, efectuîndu-se condensarea între un nitrozoderivat și o arilhidroxilamină ce au radicali arili diferiți:

$$Ar-NHOH + ON-Ar' \longrightarrow Ar-\overset{+}{N}(O^-)=N-Ar' + H_2O$$

A. se mai pot obține prin oxidarea azoderivaților cu acid peracetic (sau cu apă oxigenată în acid acetic):

$$Ar-N=N-Ar \xrightarrow{+[O]} Ar-\overset{+}{N}(O^-)=N-Ar$$

Folosind această metodă la azoderivații asimetrici se obține un amestec al celor doi izomeri posibili:

$$Ar-N=N-Ar' \xrightarrow{+[O]} Ar-\overset{+}{N}(O^-)=N-Ar' + Ar-\overset{+}{N}(O^-)=N-Ar'$$

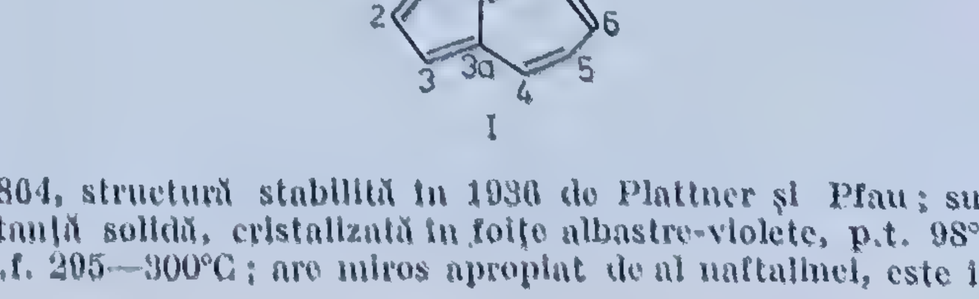
A. sînt compuși neutri și nu sînt afectați de agenții oxidanți obișnuiți, acizii diluați sau alcaliile. Prin reducere cu agenți reducători blînzi se obțin azoderivați:

$$Ar-\overset{+}{N}(O^-)=N-Ar + 2[H] \longrightarrow Ar-N=N-Ar + H_2O$$

în timp ce reducerea cu agenți reducători puternici conduce la amine primare aromatice:

$$Ar-\overset{+}{N}(O^-)=N-Ar + 6[H] \longrightarrow 2ArNH_2 + H_2O$$

La încălzire cu acid sulfuric concentrat, **a.** se izomerizează la *p*-hidroxiazoderivați (transpoziție Wallach):



Reprezentanți mai importanți ai clasei:

Azoxibenzen, $Ph-\overset{+}{N}(O^-)=N-Ph$, masă mol. 198,23, substanță cristalizată, de culoare galbenă, p.t. 36°C, insolubilă în apă, puțin solubilă în alcool.
Prin reducere blîndă trece în azobenzen, în timp ce prin reducere avansată, chimică sau electrochimică, dă hidrazobenzen, PhNHNHPh.

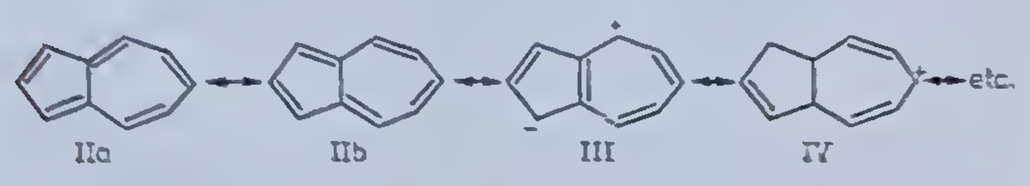
V. și *Azoderivați, Nitroderivați, Transpoziție Wallach*

AZULENĂ, $C_{10}H_8$, hidrocarbură aromatică nebenzenoidă (I), cu două cicluri condensate, izomeră cu naftalina, masă mol. 128,17, izolată din uleiuri eterice vegetale în

I

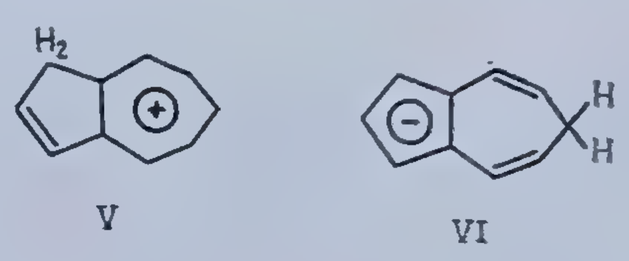
1864, structură stabilită în 1936 de Plattner și Pfau; substanță solidă, cristalizată în foițe albastre-violete, p.t. 98°C, p.f. 205—300°C; are miros apropiat de al naftalinei, este in-

solubilă în apă, solubilă în solvenţi organici, energie de conjugare (din căldură de ardere) cca 30 kcal/mol. Se obţine şi prin deshidratarea unor seseviterpene sau din gudroane. Este rezistentă la încălzire; la temperaturi peste 300°C se transformă în naftalină. Poate fi reprezentată prin două structuri limită (II) analoage structurilor Kekulé ale benzenului, sau — datorită tendinţei fiecărui nucleu de a dobîndi un sextet aromatic — prin formule cu sarcini despărţite (III, IV etc.), în care un electron a trecut de la nucleul de şapte atomi la cel de cinci atomi. Aceasta explică bazi-



IIa IIb III IV

citatea a., care se dizolvă în acizi minerali concentraţi (fosforic, clorhidric, sulfuric, percloric), dînd ionul de azuleniu (V), ce trece din nou în a., la diluarea cu apă a sărurilor obţinute. A. are şi un slab caracter acid, căci cu ionii de hidrură dă anioni (VI). Comportarea chimică indică un carac-



V VI

ter intermediar între cel nesaturat polienic şi cel aromatic. Mulţi reactanţi electrofili puternici distrug azulena. În condiţii blînde se obţin produşi de substituţie aromatică (1-cloro, 1-bromo, 1-nitro, 1-acetil şi 1,3-dibromo-derivaţi). Se întrebuinţează în tratamentul laringitei, anghinei etc., precum şi ca adaos în paste de dinţi.

V. şi *Arene*, *Automerizare*, *Hidrocarburi aromatice*.

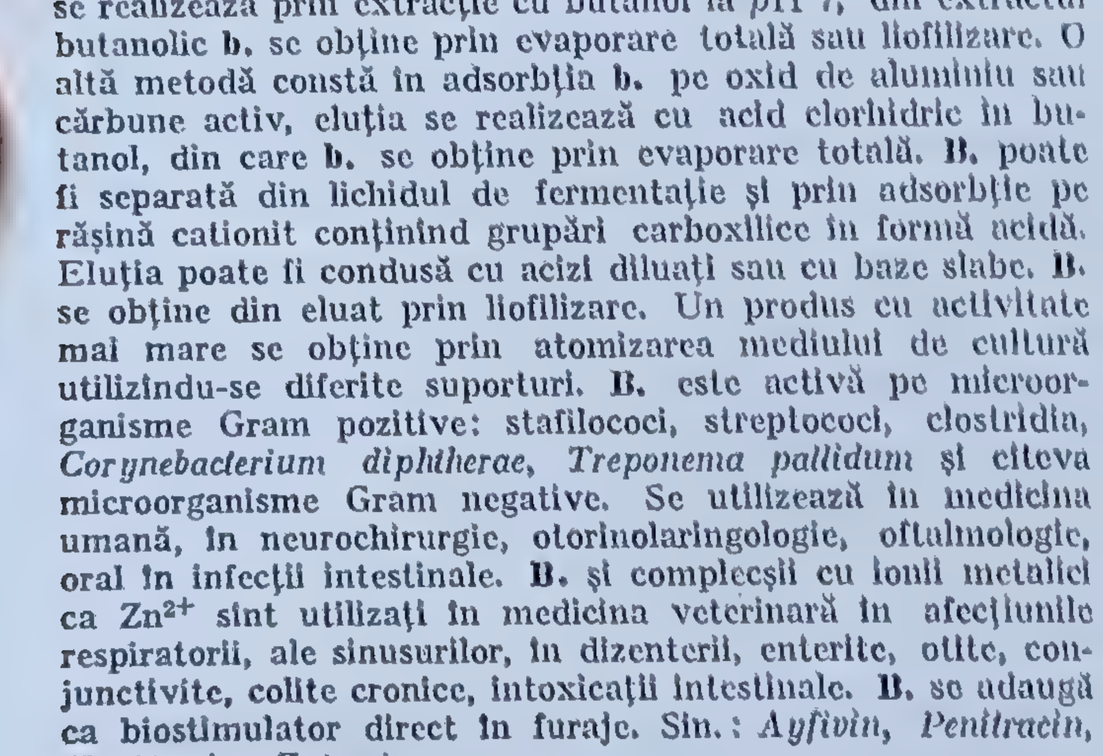
AZURIT, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, carbonat bazic de cupru natural, cristale monoclinice, aciculare scurte sau tabulare, compacte, uniforme, de culoare albastră închis, cu luciu sticlos, transparente, translucide, *d* 3,7—3,9, duritatea 3,5—4, casant, urma fiind albastră deschis. Din punct de vedere chimic, cristalele sînt destul de pure, conţinînd 55,3% Cu, 25,6% CO_2 şi 5,2% H_2O şi mai rar impurităţi mecanice. Se recunoaşte uşor după culoarea sa albastră caracteristică. Se topeşte cu uşurinţă, în flacără reducătoare dă o granulă de cupru, se dizolvă în acizi minerali cu efervescenţă şi în amoniac, rezultînd o soluţie colorată în albastru deschis. Se întîlneşte frecvent în paragenză cu malachitul în cantităţi mici. Se formează prin alteraţia minereurilor cuprifere în zona de oxidaţie. În ţara noastră se găseşte la Moldova Nouă. Zăcăminte importante se află în Franţa, S.U.A., U.R.S.S., Japonia, Spania, Portugalia şi Mexic. Numele său provine de la cuvîntul francez azur, „albastru deschis". Se utilizează ca minereu de cupru în metalurgie, pentru obţinerea cuprului, la fabricarea vopselelor albastre, ca piatră de ornament sau ca piatră semipreţioasă. Sin. *carbonat bazic de cupru*.

B

BAGHELITĂ v. RĂȘINI FORMALDEHIDICE.

BACITRACINĂ, $C_{66}H_{103}N_{17}O_{16}S$, antibiotic polipeptidic, pulbere higroscopică de culoare brună deschisă, albă sau albă cenușie, cu gust amar. $[\alpha]_D^{23} + 5°$, $\lambda_{max} = 253$ nm. Este ușor solubilă în apă, solubilă în alcool, metanol, butanol, izopropanol, alcool benzilic, etilenglicol și insolubilă în acetonă, cloroform, benzen, dietil eter. Gruparea α-amino a restului izoleucinic terminal leagă ionii metalici: Cu^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, rezultînd complecși cu proprietăți superioare **b.** în privința solubilității, stabilității, gustului, culorii și activității antimicrobiene. Activitate maximă s-a obținut prin adăugarea unei sări de zinc la soluția de **b.** fermentată. Este nefrotoxică, $DL_{50} = 342$ mg/kg la șoarece. **B.** a fost izolată din culturi de *Bacillus licheniformis*. Mediile de cultură se prelucrează la *p*H 2—4, acidularea realizîndu-se cu HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3-COOH. Izolarea din mediul de cultură se realizează prin extracție cu butanol la *p*H 7, din extractul butanolic **b.** se obține prin evaporare totală sau liofilizare. O altă metodă constă în adsorbția **b.** pe oxid de aluminiu sau cărbune activ, eluția se realizează cu acid clorhidric în butanol, din care **b.** se obține prin evaporare totală. **B.** poate fi separată din lichidul de fermentație și prin adsorbție pe rășină cationit conținînd grupări carboxilice în formă acidă. Eluția poate fi condusă cu acizi diluați sau cu baze slabe. **B.** se obține din eluat prin liofilizare. Un produs cu activitate mai mare se obține prin atomizarea mediului de cultură utilizîndu-se diferite suporturi. **B.** este activă pe microorganisme Gram pozitive: stafilococi, streptococi, clostridia, *Corynebacterium diphtherae*, *Treponema pallidum* și cîteva microorganisme Gram negative. Se utilizează în medicina umană, în neurochirurgie, otorinolaringologie, oftalmologie, oral în infecții intestinale. **B.** și complecșii cu ionii metalici ca Zn^{2+} sînt utilizați în medicina veterinară în afecțiunile respiratorii, ale sinusurilor, în dizenterii, enterite, otite, conjunctivite, colite cronice, intoxicații intestinale. **B.** se adaugă ca biostimulator direct în furaje. Sin.: *Ayfivin*, *Penitracin*, *Topitracin*, *Zutracin*.

Bibl.: Cionga E. și Avram, L., *Medicamente chimioterapice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978.



Bacitracină

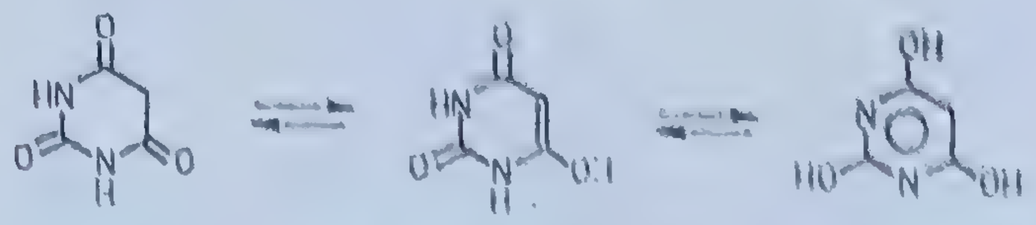
BANCĂ DE DATE, element component al structurilor informaționale de conducere, care memorează datele culese, le prelucrează pentru a permite folosirea lor în probleme specifice, permite accesul utilizatorilor la aceste date. **B. de d.** este alcătuită dintr-o bază de date care este totalitatea fișierelor organizate selectiv și interrelaționate. Fișierele sînt astfel alcătuite încît orice informație este prezentă o singură dată (se elimină redundanța), orice informație poate fi adăugată sau îndepărtată în timp scurt, folosind anumiți algoritmi, orice informație poate fi regăsită și se poate edita un nou fișier necesar utilizatorului prin căutarea și sortarea informațiilor de un anumit tip solicitat de utilizatorul respectiv. **B. de d.** este de asemenea dotată cu sisteme de protejare și siguranță a informației împotriva accesului neautorizat și distrugerii accidentale a datelor. Existența **b. de d.** de dimensiuni mari și necesitatea accesului rapid și prelucrării eficiente a informației au dus la dezvoltarea unor sisteme hardware și software orientate pe acest domeniu (de exemplu sistemul SOCRATE implementat pe calculatoarele electronice FELIX). Din domeniul chimiei pot face obiectul **b. de d.** literatura chimică, proprietățile fizico-chimice ale substanțelor, totalitatea metodelor de analiză și control etc.

Bibl.: Boldur-Lătescu, Gh., Globanu, Gh. și Bănică, I., *Cartea analistului de sisteme*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1976; Pescaru, V. și colab., *Fișiere, bănci și bănci de date*, Ed. Tehnică, București, 1976.

BAR, unitate de măsură pentru presiune, egală cu 100 000 N/m^2 (100 000 pascali). V. *Presiune*.

BARAJ, obstacol hidraulic instalat transversal pe direcția de curgere a lichidului, cu scopul reținerii sale. Barajele asigură o înălțime de strat de lichid, regularizează curgerea acestuia (barajele hidrocentralelor, deversoarele aparatelor de transfer de masă etc.). Tabelul 1 conține schița unor forme uzuale de baraje și relațiile ce dau, pentru fiecare în parte, debitul volumetric de lichid ce curge peste baraj (G_v), lungimea crestei barajului (L) și înălțimea lichidului deasupra barajului (Z) măsurată la distanță suficient de mare de acesta pentru a evita erorile datorate formei pînzei de lichid în zona de deversare.
V. și *Deversor*.

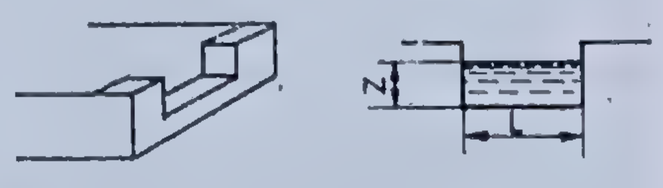
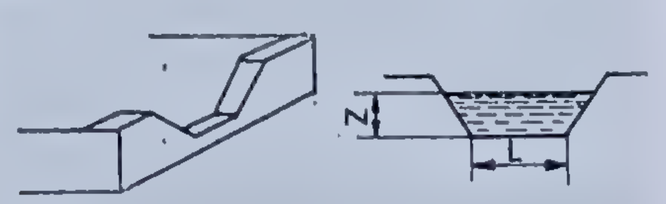
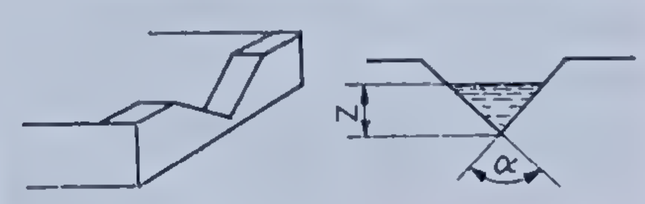
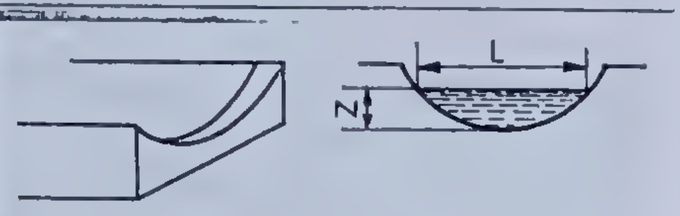
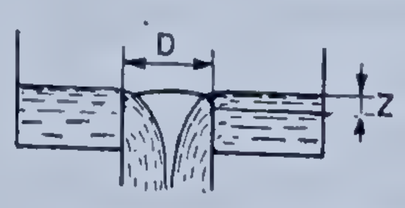
BARBITURIC, ACID ~ (2,4-dioxo-6-hidroxi-tetrahidropirimidina), ureidă ciclică a acidului malonic, $C_4H_4N_2O_3$ (I), masă mol. 128,00; neavînd grupă carboxil este improprie numit acid. A fost obținut prima oară de Bayer în 1864 din aloxan; se prezintă sub forma unui amestec în echilibru de mai mulți tautomeri, din care al doilea explică aciditatea produsului.



Substanță cristalizată, incoloră, p.t. 248°C (desc.); din apă cristalizează cu dihidrat sub formă de prisme romblice; ușor solubil în apă caldă, greu solubil în apă rece, aproape insolubil în alcool rece, insolubil în eter.

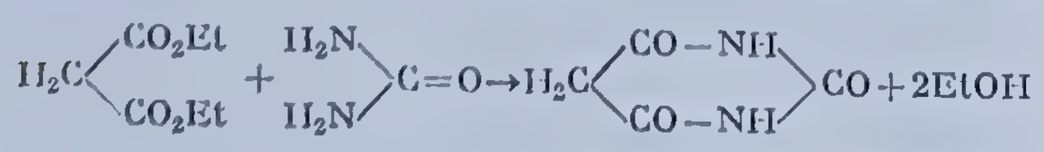
Tabelul 1

Ecuația de curgere pentru diferite tipuri de baraje

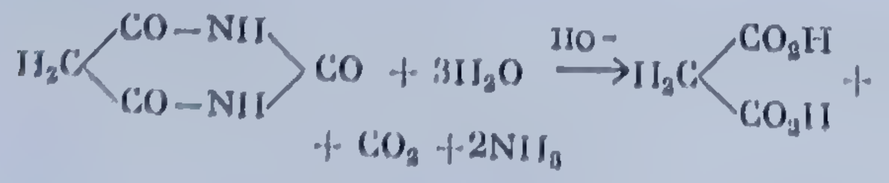
Forma barajului	Schița	Ecuația debitului volumetric G_v, m^3/s	Observații
Orizontală		Ecuația lui Francis $G_v = 1{,}84\ LZ^{3/2}$	Creasta L trebuie să fie suficient de lungă pentru a neglija efectele de margine.
Dreptunghiulară		$G_v = 1{,}84(L - 0{,}2\ Z)Z^{3/2}$	
Trapezoidală (cipoletti)		$G_v = 1{,}84LZ^{3/2}$	Panta pereților 1:9
Triunghiulară		$G_v = 1{,}34\left(\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}\right)^{0.996} Z^{2{,}47}$	
Curbă		$G_v = CZ$	Curbura trebuie să verifice condiția: $L\sqrt{Z}$ = constant.
Deversoare		Ecuația lui Gourley $G_v = 1{,}47\ LZ^{1{,}4}$	L: perimetrul interior al deversorului; condiția de aplicare: $Z < 0{,}2D$

Notă: Unitățile de măsură ale mărimilor G_v, L, Z trebuie să fie coerente.

Se obține prin condensarea esterului malonic cu uree, în prezența etoxidului de sodiu:



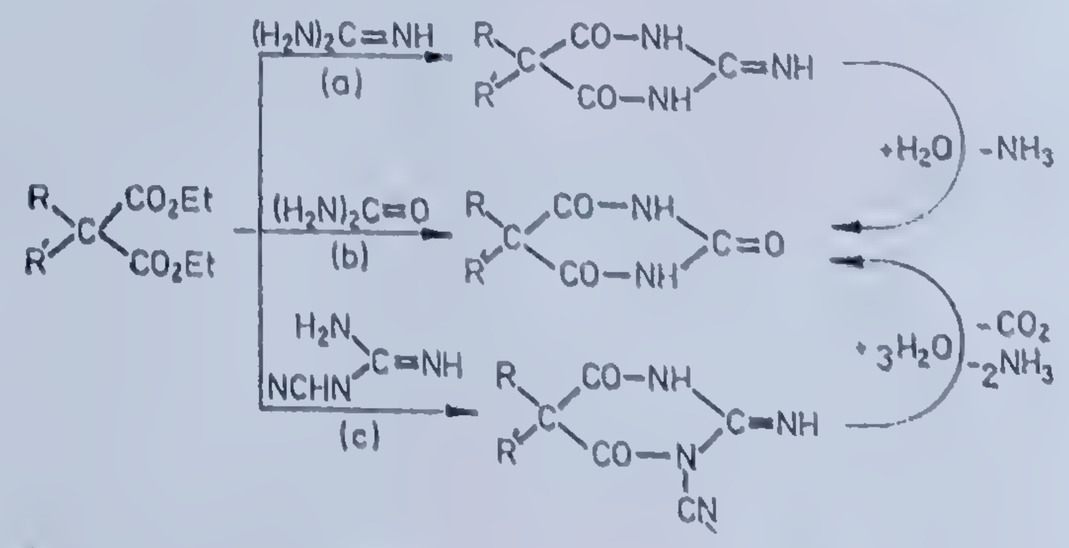
Este un acid de 5–6 ori mai tare decît acidul acetic ($K_a = 10{,}5 \times 10^{-5}$), aciditatea fiind determinată de un atom de hidrogen din poziția 5. Este solubil în baze și în acizi diluați. Prin hidroliză cu baze se descompune la acid malonic:



V. și *Barbiturice*, *Pirimidine*, *Ureide*.

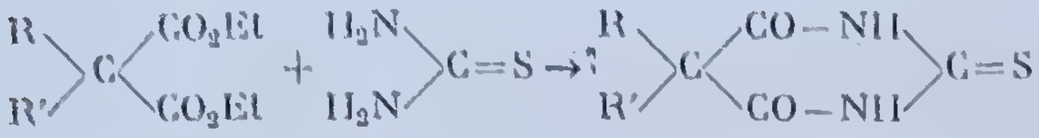
BARBITURICE, grupă de medicamente hipnotice și sedative, derivate de la acidul barbituric (v. *Barbituric, acid~*), prin disubstituire în poziția 5 (derivații monosubstituiți, cu și acidul barbituric, nu au proprietăți hipnotice). Cei doi substituenți (R și R', v. tabelul 1) sînt, de obicei, alifatici, uneori alicielici și rareori aromatici. S-au obținut însușiri farmacologice interesante și prin înlocuirea oxigenului din poziția 2 cu sulf (tiobarbiturice) sau prin introducerea unei grupe metil la un atom de azot (R'' = Me).

Metoda clasică de obținere a **b.** constă în condensarea unui ester malonic disubstituit cu guanidină (*a*), uree (*b*) sau cianoguanidină (*c*), în prezența etoxidului de sodiu:

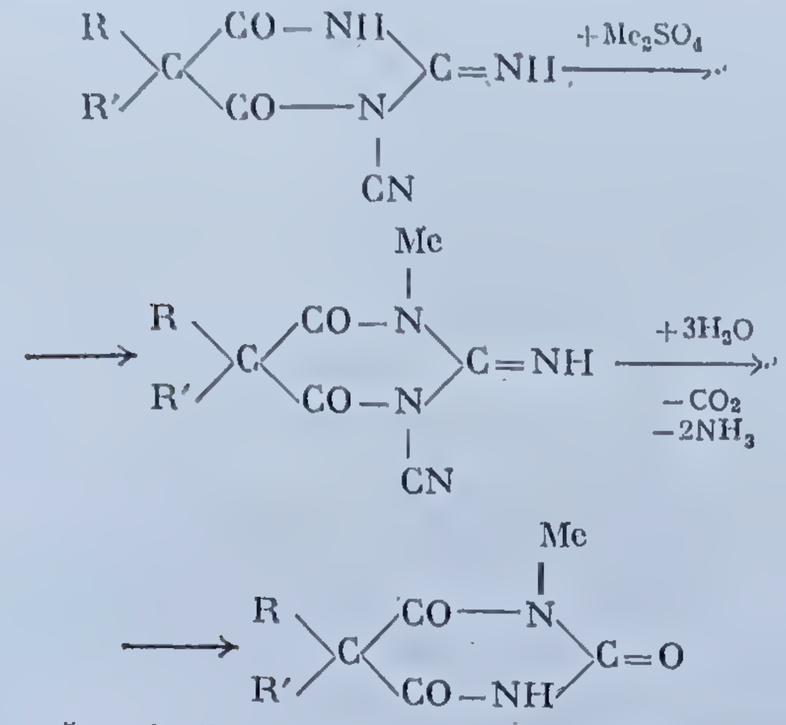


Etoxidul de sodiu poate fi înlocuit cu alți agenți de condensare: amidură de sodiu, carbid, etoxid de magneziu, metoxid de sodiu, *terț*-butoxid de sodiu.

Tiobarbituricele se obţin prin înlocuirea ureei cu tiouree:



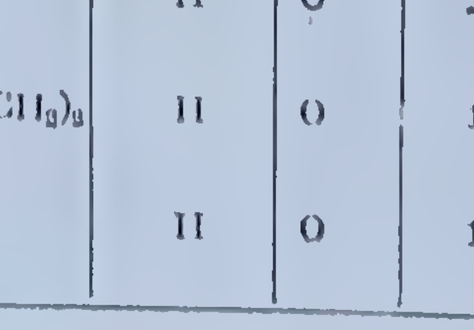
Derivaţii *N*-metilaţi se pot prepara fie prin înlocuirea ureei cu *N*-metiluree, fie prin metilarea acidului barbituric corespunzător cu un agent de metilare obişnuit (dimetilsulfat, *p*-toluensulfonat de metil), fie — cel mai bine — prin metilarea intermediarului provenit din condensarea cu cianoguanidină (în care există un singur atom de hidrogen activ) şi hidroliză ulterioară:



B. formează o clasă importantă de agenţi terapeutici, avînd o largă utilizare. Principalele utilizări ale lor sînt următoarele:

1) *Hipnotice.* Prin administrare orală produc somn, a cărui promptitudine şi durată variază cu fiecare medicament. După durata acţiunii hipnotice se disting patru categorii: de durată *lungă, medie, scurtă* şi *ultrascurtă*, ceea ce permite o gradare judicioasă a somnului, după caz.
2) *Sedative.* Sînt folosite doze eficace de 1/4...1/5 din doza hipnotică, în stări de excitaţie nervoasă, anxietate, delirium tremens şi alte stări patologice.
3) *Anticonvulsivante.* Sînt folosite în convulsiile determinate de epilepsie, tetanos, eclampsie, otrăvire cu stricnină etc.
4) *Anestezice şi preanestezice.* **B.** cu durată scurtă de acţiune (în special tiobarbituricele) administrate parenteral (şi anume intravenos, ca soluţie a sărurilor de sodiu) produc o anestezie rapidă, utilă în cazurile urgente, cînd lipsesc mijloacele normale de anestezie generală. **B.** sînt mult folosite şi în medicaţia preanestezică, permiţînd o reducere cantitativă apreciabilă a anestezicelor de inhalaţie şi o instalare mai uşoară a anesteziei.
5) *Potenţarea analgezicelor.* Prin asocierea **b.** cu medicamente din clasa acidului salicilic, a pirazolonei sau a *p*-aminofenolului, acţiunea analgezică a acestora creşte.
B. sînt contraindicate în cazul afecţiunilor renale, hepatice şi pot produce şi alergii. Administrate un timp îndelungat, produc obişnuinţă.
O cantitate de 15—20 ori mai mare decît doza hipnotică produce o intoxicaţie gravă; moartea se datorează paraliziei centrului respirator, însoţită de complicaţii cardiovasculare. Intoxicaţia acută se tratează prin respiraţie artificială cu oxigen şi prin administrare de analeptice (cardiazol, picrotoxină, stricnină).
Cele mai importante **b.** folosite în terapeutică sînt enumerate în Tabelul 1.

Tabelul 1



Denumire	R	R′	R″	X	p.t. °C	Observaţii: durata acţiunii (doza medie g/24 ore)
1	2	3	4	5	6	7
Barbital (Veronal)	Et	Et	H	O	197	*4—12 ore (lungă)* hipnotic (0,3—0,5)
Fenobarbital (Luminal)	Et	EtPh	H	O	178	idem (0,1—0,2)
Metilfenobarbital (Prominal)	Et	Ph	Me	O	178—81	sedativ, anticonvulsivant (0,2—0,6)
Probarbital (Ipral)	Et	*i*-Pr	H	O	205	*4—8 ore (medie)* idem (0,1—0,25)
Amobarbital (Dormital)	Et	*i*-Pr(CH_2)$_2$	H	O	155	sedativ, hipnotic (0,1—0,2)
Aprobarbital (Numal)	*i*-Pr	All	H	O	140	idem (0,06—0,13)

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7
						2—4 ore (scurtă)
Ciclobarbital (Fanadorm)	Et	1-Ciclohexenil	H	O	174	idem (0,1—0,3)
Ciclopal	Alil	1-Ciclopentenil	H	O	140	idem (0,1—0,25)
Pentabarbital (Nembutal)	Et	C_3H_7CHMe	H	O	130	hipnotic; preoperatoriu (0,1—0,2)
						1—4 ore (ultrascurtă)
Hexabarbital (Evipan)	Me	1-Ciclohexenil	Me	O	147	anestezie rapidă (2—4 ml sol. 10% sare de sodiu)
Tiopental (Pentotal)	Et	C_3H_7CHMe	H	S	159	idem (0,2—0,5)
Tialbarbital (Kemital)	Alil	2-Ciclohexenil	H	S	142	idem (0,2—0,5)

V. și *Analgezice, Anestezice, Anticonvulsivante, Barbituric, acid~, Hipnotice, Sedative.*

BARBOTARE, operație prin care se realizează dispersia gazelor în lichide. **B.** urmărește amestecarea, aerarea, absorbția gazului în lichid. Dispersia bulelor de gaz prin barbotare se realizează folosind țevi, talere perforate. Deși orificiile acestora sînt mici, la debitele uzuale ale gazelor, regimul de formare a bulelor corespunde jetului de bule, astfel că vor apărea bule relativ mari, indiferent de dimensiunile orificiului de acces (3—15 mm). Proiectarea unor asemenea dispozitive trebuie să țină seama ca suprapresiunea gazului să asigure depășirea rezistențelor hidrodinamice de pe circuitul de acces și efectul hidrostatic al lichidului. Sistemul gaz-lift (injectarea de gaz într-un cilindru deschis la capete, printr-o țeavă, eventual perforată) asigură și o recirculare însemnată a lichidului printr-o convecție forțată (v. fig. 2). Asemenea sisteme sînt utilizate în medii puternic corozive unde dispozitivele obișnuite de amestecare nu sînt recomandate (clorurări, biotehnologie) sau în condiții extreme de presiune și temperatură unde amestecătorul pune probleme de etanșare a presetupei (hidrogenarea acizilor grași). Ca dispozitive de **b.** se folosesc și plăci poroase de porțelan, gresie, carbon, silice, alumină, oțel, materiale plastice, diferite aliaje metalice (monel, bronz etc.). Bulele formate sînt foarte fine căci debitul de gaz în fiecare orificiu este redus. Eficacitatea dispersiei gazului în lichid poate fi apreciată

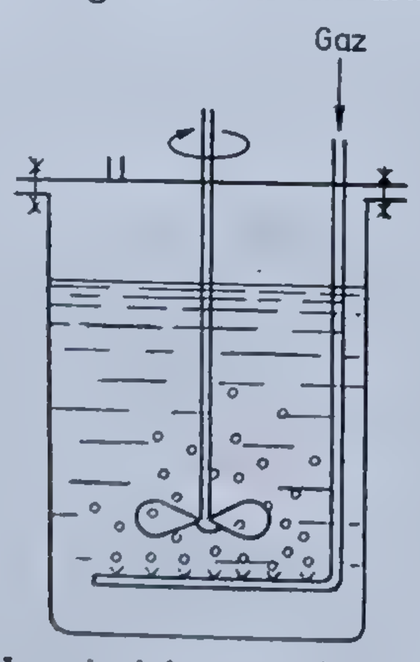


Fig. 1. Schema de principiu a unui reactor discontinuu cu barbotare.

calculînd o difuzivitate fictivă. Astfel, deplasarea bulelor într-un tub cu o viteză de 8—10 cm/s corespunde unei difuzivități fictive de 75 cm^2/s, adică diferită cu cîteva ordine de mărime față de difuzivitatea gaz-lichid în accepțiunea obișnuită. Un caz special de dispersie gaz-lichid îl constituie „precipitarea" gazului în lichide suprasaturate (aflate în stare metastabilă la temperaturi mai mari decît temperatura de fierbere). Scăderea presiunii provoacă apariția bulelor de mici dimensiuni în toată masa lichidului. Acest efect e folosit în industria polimerilor (formarea spumelor solide de poliuretan, cauciuc, polimeri epoxidici etc.).

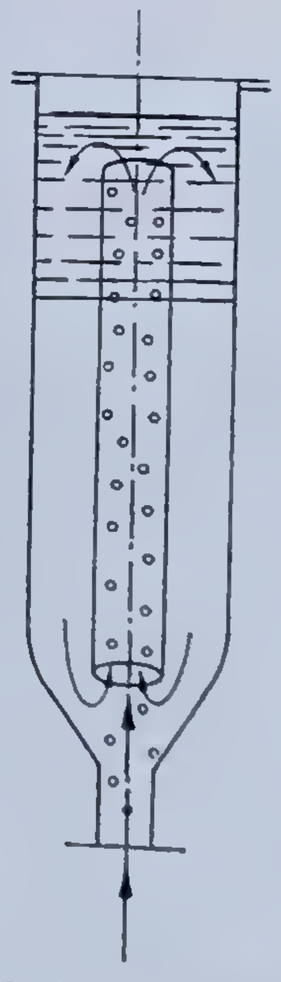


Fig. 2. Principiul sistemului gaz-lift.

BARBOTOR v. **BARBOTARE.**

BARIERĂ DE POTENȚIAL, energie superioară celei pe care o are sistemul și la care acesta trebuie să ajungă, eventual să o depășească, pentru a avea loc transformarea considerată. Termenul este frecvent utilizat în chimie și fizică, în corelație cu energia de activare a unui proces. De ex., la energii mici, mișcarea de vibrație a moleculelor se

transformă în rotația unei părți din moleculă în raport cu o altă parte; astfel este cazul rotirii unei grupări metil în raport cu cealaltă grupare în etan. O funcție potențial care dă seama de acest efect este:

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2}(1 + \cos 3\varphi),$$

obținîndu-se valoarea barierei de potențial V_0 dacă se cunosc nivelele de energie ale rotației frînate a moleculei (unghiul φ reprezintă schimbarea conformației moleculei de etan la rotirea unei grupări metil în raport cu cealaltă). Valorile barierei de potențial în cazul acesta se pot obține prin mai multe metode în spectroscopia de microunde, în spectroscopia Raman și în cea din infraroșu (domeniul vibrațional al moleculelor). Frecvent, valoarea acestei bariere se obține cu ajutorul mărimilor termodinamice (entropie și capacitate calorică) sau, uneori, din variația momentului de dipol al moleculelor polare cu temperatura. Valorile barierei de potențial la rotația internă a moleculelor prezintă interes pentru studiile de structură moleculară, reactivitate chimică etc. În tabelul 1 sînt prezentate valori ale barierei de potențial obținute prin diferite metode la o serie de molecule conținînd radicalul metil. Un alt caz interesant de barieră de potențial este cel al inversiei, care constă din regruparea internă a nucleelor între două poziții de echilibru. Astfel, molecula de amoniac prezintă două conformații de echilibru, care apar ca oglindire a atomului de azot în planul atomilor de hidrogen. Cele două forme au evident aceeași energie. Rezonanța între conformații provoacă scindarea nivelelor energiei de vibrație, tranziții între cele mai joase subnivele, fiind ușor de pus în evidență prin spectrometria de microunde. Acest studiu reprezintă prima absorbție observată în microunde.

Tabelul 1

Bariere de potențial la rotirea liberă a grupării metil

Molecula	V_0(cal · mol^{-1})	Metoda
CH_3CH_3	2750	Capacități calorice
CH_3CCl_3	2700±350	Entropie
C_2H_5Cl	3400±600	Microunde
C_2H_5Br	2800±500	,,
CH_3NH_2	1900	Entropie
	1960±6	Microunde
CH_3OH	1070	,,

BARIERĂ DE POTENȚIAL NUCLEAR. Nucleul atomic posedă un potențial electrostatic propriu, datorită sarcinilor protonilor conținuți în acesta. Astfel, potențialul nuclear „apără" nucleul împotriva pătrunderii în el a particulelor pozitive și se opune totodată ieșirii din nucleu a unor asemenea particule. Ca, totuși, o particulă cu sarcină pozitivă să poată intra sau ieși din nucleu, aceasta trebuie, conform teoriei mecanicii newtoniene, să învingă bariera de potențial nuclear, adică energia cinetică a particulei să fie mai mare decît înălțimea barierei de potențial nuclear:

$$E_c = E - B > 0$$

$$\frac{mv_0^2}{2} > \frac{zZe^2}{R_0 + R_0'} \qquad (1)$$

unde E este energia totală a particulei, m și v_0 sînt masa și respectiv viteza particulei, Ze — sarcina nucleului, z — sarcina particulei, R_0 — raza nucleului, R_0' — raza particulei; $B = zZe^2/R_0 + R_0'$ (bariera de potențial).

Conform teoriei mecanicii clasice, ieșirea particulelor α din nucleu (dezintegrarea α) nu este posibilă, dat fiind că $E_0 < B$, dar particulele α, în procesul de dezintegrare α, totuși ies din nucleu. Acest fapt neputînd fi explicat de mecanica clasică, este bine fundamentat de teoria mecanicii cuantice, care asumă particulei α sau oricărei particule în mișcare o undă asociată (de Broglie) de lungime egală cu h/mv (h — constanta lui Planck). Cu ajutorul funcțiilor de undă și rezolvarea ecuației Schrödinger, care descrie mișcarea unei microparticule într-un cîmp potențial:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\psi = 0 \qquad (2)$$

în care ψ este unda de Broglie asociată microparticulei libere, s-a demonstrat că o particulă cu sarcină pozitivă poate pătrunde în nucleu, chiar și în cazul cînd energia ei cinetică este mai mică decît b. de p. n. Acest fapt se explică prin efectul de „tunelare" a barierei de potențial, datorită fenomenului de „transparență" a barierei de potențial sau de penetrabilitate.

Probabilitatea cu care o particulă încărcată pozitiv poate pătrunde în nucleu și poate forma cu acesta un nucleu compus este dată de raportul pătratelor funcțiilor de undă [1, 2]:

$$P = \frac{|\psi_1|^2}{|\psi_2|^2} = e^{-2\sqrt{\frac{2M}{h^2}(U-E)}\cdot b} \qquad (3)$$

unde ψ_1 este funcția de undă a particulei absorbite la suprafața nucleului și ψ_2 — funcția de undă a particulei respinse de bariera de potențial. P exprimă, în acest caz, penetrabilitatea barierei de potențial. În ecuația (3), b reprezintă condiția limită pentru continuitatea funcției de undă ψ și a derivatei $d\psi/dx$ la frontierele $X = 0$ și $X = b$, din ecuația (2), valabilă pentru o formă dreptunghiulară a cîmpului de potențial nuclear. În cazul unui cîmp de potențial de formă neregulată (cu înălțimi variabile ale barierei de potențial), penetrabilitatea (transparența) barierei de potențial este descrisă de relația:

$$P = e^{-2\int_a^b \sqrt{\frac{2M}{h^2}[U(x)-E\,dx}} \qquad (4)$$

Din relația (4) se constată că transparența b. de p. n. crește, atunci cînd energia particulei se apropie de valoarea barierei, și scade cînd crește înălțimea sau lățimea barierei.

Pentru reacțiile de activare cu particule încărcate (protoni și deuteroni), penetrabilitatea b. de p. n., în aproximația Wenzel—Kramers—Brillouin, se scrie în forma [2]:

$$P_{II}(E) = \sqrt{\frac{B_I}{E} - 1}\, e^{-2C_I} \qquad (5)$$

în care B_I este înălțimea b. de p. pentru particula cu sarcina Ze, cu masa compusă $m = \frac{m_p M}{m_p + M}$ și cu momentul cantității de mișcare 1; C_I fiind intervalul de fază al undei asociate particulei [1, 2].

Bibl.: Samelevici, A., *Radioactivitatea*, vol. I, Ed. Academiei R.P.R., București, 1956; Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1970.

BARIU, Ba, element chimic din grupa a II-a a sistemului periodic al elementelor, din familia metalelor alcalinopămîntoase, Z 56, A 137,34, structura stratului electronic exterior $6s^2$, prezintă starea de oxidare 2+, raza atomică 1,98 Å, raza ionică 1,29 Å, energiile de ionizare $Ba^0 \rightarrow Ba^+ \rightarrow Ba^{2+}$ sînt 5,19 și 9,95 eV. A fost descoperit (sub formă de compuși) în 1774 de Scheele; denumirea provine de la cuvîntul grecesc, *baros* „greu" (datorită densității mari a compușilor săi); în stare liberă a fost obținut în 1901 prin reducerea oxidului de b. cu aluminiu. B. natural este un amestec de șapte izotopi, predominant fiind ^{138}Ba (71,66%). Dintre izotopii radioactivi prezintă interes ^{140}Ba ($t_{1/2}$ 12,8 d) care se formează la dezintegrarea uraniului și plutoniului, fiind folosit ca trasor radioactiv. Scoarța terestră conține 5×10^{-2}% Ba exclusiv sub formă de combinații. Mineralele de b. s-au format în procese hidrotermale; prezintă importanță economică *barita*, $BaSO_4$ (spat greu), și *viterita*, $BaCO_3$, ultimul mai puțin frecvent. Barita este adeseori impurificată cu Sr, Ca, mai rar cu Pb și Ra. Este un mineral cu d 4,3—4,5, duritate 3—3,5.

Obținere. Sursa principală este barita, care se reduce cu cărbune în cuptoare cu flacără rezultînd o sulfură solubilă în apă; $BaSO_4 + 4\,C \rightarrow BaS + 4\,CO$.

Sulfura se transformă în alte săruri de b. B. metalic de puritate tehnică (96—98%) se obține prin reducerea oxidului cu pulbere de aluminiu (aluminotermic) la 1 100—1 200°

$$4\,BaO + Al \rightarrow 3\,Ba + BaAlO_4$$

B. metalic se volatilizează depunîndu-se pe părțile reci ale aparaturii. Se poate distila în vid, pentru purificare, rezultînd b. pur (99,5%). Aliaje de b. cu alte metale, de exemplu Ba—Pb, Ba—Sn, Ba—Ca—Pb etc., se pot obține direct prin electroliza amestecurilor corespunzătoare de cloruri topite.

Întrebuințările b. metalic sînt reduse. B. metalic sau aliajele sale cu Al și Mg se folosesc în tehnica vidului înalt, ca absorbanți de gaze, și uneori în metalurgie pentru deoxigenarea cuprului. Este component al unor aliaje de antifricțiune pe bază de plumb (1—2% Ba are efectul de a mări duritatea plumbului). Cele mai numeroase sînt utilizările b. sub formă de compuși.

Proprietăți fizico-chimice. B. este un metal argintiu-alb, duritate Brinell 4,2 kg/mm², duritate Mohs 2 (intermediară între a plumbului și zincului). Formează rețea cristalină cubică centrată, $a = 5{,}019$ Å, raza atomică 2,21 Å, raza ionică Ba^{2+} 1,38 Å, d 3,76 (20°), p.t. 850°C, p.f. 1 537—40°C, presiunea de vapori 50 mm Hg la 1 200°C, căldura specifică atomică 6,870 cal/grad. atom-g (între 0—100°C), căldură de vaporizare 36 kcal/atom-g (la temperatura de fierbere), căldura de topire 2,07 kcal/atom-g, rezistența electrică specifică 6×10^{-5} ohm · cm, coeficientul de dilatare liniară $1{,}9 \times 10^{-5}$ (între 0—100°C). Proprietățile chimice ale b. sînt asemănătoare cu ale calciului și stronțiului, dar este mai reactiv. Se oxidează rapid la aer, formînd un strat de oxid și peroxid. Încălzit la aer se aprinde arzînd cu o flacără roșietică și descompune apa cu degajare de hidrogen. Se păstrează sub petrol, pentru a-l proteja de contactul cu aerul. Se combină direct cu multe elemente. Cu oxigenul formează BaO, iar la 500°C BaO_2 și chiar peroxidul BaO_4 dacă arderea se face sub presiune de oxigen. Reacționează cu azotul (chiar din aer) la încălzire între 200—600°C. Cu carbonul formează o carbură BaC_2 prin încălzire în cuptorul electric. Reacționează direct cu halogenii, cu fosforul (formînd Ba_3P_2), cu sulful. În toate combinațiile sale, b. este constant divalent. Prin încălzirea $BaCl_2$ cu b. metalic la 1 050°C se formează o monoclorură BaCl, care reacționează cu apa eliberînd hidrogen. B. se dizolvă în amoniac lichid, formînd soluții albastre care conțin combinația complexă $[Ba(NH_3)_6]$.

Identificare și dozare analitică. Calitativ, b. se poate identifica prin culoarea flăcării (galben-verzuie) datorată liniilor 455 și 493 mμ, prin precipitatele care le formează cu ionul sulfat și cromat, precum și prin culoarea roză cu rodizonatul de sodiu. Cantitativ, se determină gravimetric ca sulfat; în prezența Ca și Sr se precipită în mediu de acid acetic sub formă de cromat. Se poate determina și complexometric cu EDTA (complexon III) cu indicator Eriochrom Negru T.

Compuși

— *Halogenuri.* Toate halogenurile b. sînt substanțe ionice, solubile în apă. *Fluorura*, BaF_2, cristale incolore, rețea de tip fluorită, p.t. 1 285°C, p.f. 2 140°C. *Clorura*, $BaCl_2$, formează un dihidrat $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, cristale incolore, monoclinice $a = 7{,}136$, $b = 10{,}86$, $c = 6{,}738$ Å, $\beta = 90{,}57°$, d 3,10. La 100°C se deshidratează, se topește la 960°C, p.f. 1 560°C. Formează eutectice mai ușor fuzibile cu NaCl (61% $BaCl_2$ p.t. 654°C) și cu KCl sau $CaCl_2$. Solubilitate în apă 31,6 g $BaCl_2$ anhidră la 100 g apă (la 0°C), 35,7 g la 20°C, 56,8 g la 100°C. Se obține industrial calcinînd barita cu cărbune și clorură de calciu, în cuptoare cu flacără, la 900—1 000°C;

$$BaSO_4 + 4\,C = BaS + 4\,CO$$

$$BaS + CaCl_2 = BaCl_2 + CaS$$

Se folosește pentru prepararea altor săruri de Ba, în agricultură ca pesticid (în prezent foarte rar), în industria pielăriei și în băile electrolitice pentru obținerea magneziului. *Bromura*, $BaBr_2$, cristale incolore, rețea tip $PbCl_2$, p.t. 847°C. *Iodura*, BaI_2, cristale incolore, p.t. 740°C, solubilă în solvenți organici.

— *Hidroxidul de bariu*, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, cristale monoclinice, d 2,18, se topește în propria apă de cristalizare la 78°C, solubil în apă la cald, puțin solubil la rece. Soluția apoasă absoarbe CO_2 din aer depunînd $BaCO_3$. Se deshidratează complet, descompunîndu-se la oxid BaO numai prin încălzire la roșu. Se folosește în analiza chimică drept reactiv pentru sulfați și carbonați și în industria zahărului.

— *Carbonatul de bariu*, $BaCO_3$, cristale incolore, rețea de tip cubic, $a = 6{,}93$, $b = 8{,}83$, $c = 5{,}28$ Å, d 4,3—4,4, se topește la 1 740°C și se descompune la oxid numai prin încălzire la temperatură înaltă. Greu solubilă în apă (20 mg/litru la 18°C), se dizolvă ușor în HCl și HNO_3. Se întrebuințează în industria sticlei și pentru obținerea emailurilor și glazurilor.

— *Săruri. Nitratul*, $Ba(NO_3)_2$, cristale incolore cu rețea cubică, $a = 8{,}13$ Å, d 3,24, p.t. 595°C, solubilitate în apă 8,7 g/100 g apă la 20°C; 34,2 g la 100°C, folosit în pirotehnie. *Sulfatul*, $BaSO_4$, cristale incolore cu rețea rombică $a = 7{,}13$; $b = 8{,}85$, $c = 5{,}44$ Å, d 4,5, p.t. 1 580°C, practic insolubil în apă (2 mg/litru la 18°C), se dizolvă în acid sulfuric pînă la concentrații de 10—12%, folosit ca pigment, în industria hîrtiei, cauciucului și ceramică, în forajul petrolifer și în medicină (datorită absorbției puternice a razelor X). *Cloratul*, $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$, cristale monoclinice, d 3,18, p.t. 414°C (cu descompunere), explodează în amestec cu substanțe combustibile la lovire sau frecare, folosit în pirotehnie.

— *Combinații complexe.* B. manifestă tendință redusă de a forma combinații complexe. Se cunoaște acetilacetonatul și formează în soluție complecși cu acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA).

Bibl.: Durrant, P. J., Durrant, B., *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 1970.

BARN, unitate de măsură a secțiunii eficace de captură a neutronilor și a particulelor încărcate, în reacțiile nucleare. Un b. este egal cu 10^{-24} cm² per nucleu sau, în sistemul SI, 1 barn = 10^{-28} m². Simbolul pentru barn este b.

Transformările nucleare, în speță reacțiile nucleare, au loc cu o anumită probabilitate, exprimată prin „suprafața de reacție" numită secțiune eficace.

BAROMETRU, dispozitiv de măsurat presiunea atmosferică. Este construit pe principiul echilibrării presiunii atmosferice de către presiunea hidrostatică a unei coloane cu mercur. Presiunea atmosferică standard (normală) corespunde unei înălțimi de 760 mm a coloanei de mercur. Indi-

Fig. 1. Barometru. Reprezentare schematică; p_a, presiunea atmosferică.

cațiile **b.** se corectează în funcție de temperatură pentru a evita erorile datorite dilatării termice a mercurului.

BATERIE, denumire acordată asocierii în serie sau în paralel a elementelor unei pile galvanice primare (bateria de buzunar este o înșiruire a 3 elemente Leclanché), secundare (bateria de acumulatoare cu Pb de 12 V rezultă prin înșirarea a 6 celule elementare) sau pile de combustie. V. *Pile galvanice primare, Pile galvanice secundare, Acumulatoare, Pile de combustie.*

BAUXITĂ, rocă sedimentară, cu compoziția mineralogică foarte complexă, cuprinzînd aproape 100 minerale din grupa hidroxizilor de aluminiu și fier în amestec cu mici cantități de siliciu, titan și alte cîteva elemente, precum și aluminosilicați hidratați, din care se obține cca 92% din producția mondială de alumină. Apare în mase compacte sau pămîntoase de culoare roșie-brună, brună, brună-gălbuie sau cenușie. După gradul de hidratare al oxidului de aluminiu, ele se clasifică în: bauxite puțin hidratate (corindonice), monohidratate (diasporice și böehmitice) și trihidratate (hidrargilitice). În industria chimică, cele cu conținut scăzut de fier se utilizează la obținerea sărurilor de aluminiu, în primul rînd a sulfaților. Calități speciale de **b.** se folosesc drept absorbanți la rafinarea uleiurilor minerale și vegetale, la prepararea vopselelor, drept catalizatori etc. Calități inferioare de **b.** servesc la fabricarea abrazivilor (alundumul și aloxitul). Din ele se fabrică și cărămizi refractare pentru cuptoare de temperaturi înalte, temperatura lor de topire fiind peste 2 000°C. Cele mai importante zăcăminte din țara noastră se află în jud. Bihor, Pădurea Craiului (Zece Hotare, Roșia, Albioara, Luncasprie), precum și la Ohaba-Ponor, jud. Hunedoara. Zăcăminte importante de **b.** se găsesc în R. P. Ungară, R.S.F. Iugoslavia, Turcia, Grecia, Italia, Franța, R. P. Chineză, U.R.S.S., Jamaica, Surinam, Guyana, Ghana, Australia etc.

— *Hidrargilitul,* hidroxid natural de aluminiu, α-$Al(OH)_3$, în realitate un polimer, $[Al(OH)_3]_n$, ce conține 65,4% Al_2O_3, 34,6% H_2O, pînă la 2% Fe_2O_3 și pînă la 0,006% Ga_2O_3 în amestec izomorf, componentă obișnuită a zăcămintelor de **b.** Cristale *monoclinice* (clasa prismatică), tabulare, în agregate foioase, cu luciu sticlos-sidefos, alb sau ușor colorat în nuanțe cenușii, verzui sau roșietice, cu duritate mică (2,5—3,5 scara Mohs), *d* 2,35 și clivaj perfect. Nu se topește, dar se dizolvă în acid clorhidric. Structură cristalină stratificată, constituită din straturi alternative de hidroxid de aluminiu, unite între ele prin legături de hidrogen. În cadrul fiecărui strat, atomii de aluminiu sînt intercalați între straturi formate din grupe OH^-, astfel că fiecare atom de aluminiu este înconjurat octaedric de șase atomi de oxigen, cîte trei în fiecare plan de atomi de oxigen, iar fiecare atom de oxigen al unui strat se sprijină pe un atom identic al stratului vecin. Se formează prin descompunerea și hidroliza silicaților de aluminiu în decursul proceselor hidrotermale, mai ales prin procese exogene de alterare ori în condițiile unei clime calde. Sin. *gibbsit, argilă albă.*

— *Diasporul,* oxid natural hidratat de aluminiu, $HAlO_2$, α-AlOOH, component al **b.** ce conține 85% Al_2O_3 și 15% H_2O. Se cunosc varietăți ce conțin pînă la 7% Fe_2O_3, 5% Mn_2O_3, Cr_2O_3, 4% SiO_2 și cantități destul de mari de Ga_2O_3 (pînă la cîteva sutimi de procent). Cristale rombice (clasa rombo-bipiramidală) cu forme lamelare, uneori tabulare, formînd de obicei agregate foioase sau fin imbricate de culoare galben-brună, albă, violet-deschisă, cenușiu-verzuie, transparente, cu luciu sticlos-sidefos, foarte casant, cu spărtură concoidală și duritate mare (6—7 scara Mohs), *d* 3,3—3,5. Structura cristalină se caracterizează printr-o așezare hexagonală a ionilor de O^{2-}, ionii de Al^{3+} fiind dispuși în golurile octaedrice, adică între șase ioni de oxigen. Fiecare ion de oxigen este legat de trei ioni de aluminiu, numărul de coordinare pentru aluminiu și oxigen fiind 6 și 3 ca în rețeaua rutilului. Nu se topește și nu se dizolvă în acizi și în hidroxizi alcalini. Este foarte răspîndit în cantități însemnate în zăcăminte exogene de bauxită, în parageneză cu hidrargilitul și böehmitul. Descori se întîlnește și în rocile metamorfice împreună cu corindonul și alte minerale, în șisturile cristaline.

— *Böehmita (Boemitul),* cristale rombice, incolore sau albe, ușor gălbui, cu duritate mică (3,5) și *d* 3,01—3,06. Nu se topește și nu se dizolvă în acizi, componentă importantă a zăcămintelor exogene de bauxită, un monohidrat natural de aluminiu AlO(OH) ce conține 84,97% Al_2O_3 și cantități variabile de hidroxizi de fier, silice (opal), precum și Ga_2O_3.

Bibl.: Betehtin, A. G., *Curs de mineralogie,* Ed. Tehnică, București, 1953 (trad. din l. rusă); Gâdea, Suzana, *Manualul inginerului metalurg,* vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1978.

BAZALT, rocă bazică, de natură vulcanică, compactă, de culoare cenușie-închis sau neagră, constituită din feldspați plagioclazi bazici, augit și, uneori, olivină. Unele varietăți de **b.** conțin sticlă vulcanică. Peste 90—95% din totalitatea rocilor vulcanice cunoscute au compoziție bazaltică. **B.** se întrebuințează la pavaje, construcții, monumente și material de umplutură în coloane în industria chimică. În R. S. România, importante zăcăminte de **b.** se găsesc la Racoș (Munții Perșani), Brănișca (Hunedoara), Lucareț (Timiș), la Malnaș (Covasna) și Sărmaș (Harghita). **B.** de la Detunata (Munții Apuseni) în formă de coloane sînt bine cunoscute și ele reprezintă un monument al naturii. În prezent se fabrică **b.** *artificial,* material ceramic pe bază de argilă refractară greu fuzibilă, cu temperatură joasă de vitrifiere (1 100—1 180°C). Aceasta se folosește la fabricarea tuburilor de canalizare, a recipientelor pentru lichide organice, precum și la fabricarea de dale și cărămizi pentru trotuare etc.

BAZE ANORGANICE, clasă de compuși caracterizați prin capacitatea de a elibera ioni OH^- prin disociere în soluție apoasă. În teoria modernă a acizilor și bazelor (vezi acizi anorganici), după Brönsted, **b.** sînt definite ca acceptori de protoni. În sens mai larg, **b.** sînt substanțe care în soluție formează anioni comuni cu cei rezultați prin autodisocierea solventului. Astfel în soluție apoasă sînt **b.** combinațiile care disociază anioni OH^- (hidroxizii metalelor),

în amoniac lichid combinaţiile care disociază anioni NH_2^- (amidele metalelor), iar în acid clorhidric anhidru, lichid, sînt baze compuşii care disociază anioni Cl^- (clorurile metalelor). Este interesant de remarcat că, în lumina acestor concepţii, clorura de amoniu, NH_4Cl, este sare în soluţie apoasă (nici anion nici cation comun cu solventul), acid în amoniac lichid (cation NH_4^+ comun cu solventul) şi bază în acid clorhidric anhidru (anion Cl^- comun cu solventul). Prezintă interes substanţele cu proprietăţi bazice în soluţii apoase. Hidroxizii metalelor alcaline şi alcalino-teroase sînt **b.** puternice, fiind total disociate în soluţie apoasă. Hidroxizii altor metale sînt în general mai greu solubili în apă şi caracterul bazic al soluţiei (măsurabil prin valoarea *p*H-ului mai mare decît 7 la 25°C, adică printr-un exces de ioni OH^-) este mai puţin pronunţat. Caracterul bazic al acestor compuşi se manifestă prin capacitatea lor de a accepta protoni, formînd apă şi săruri. De asemenea manifestă caracter bazic soluţiile amoniacului în apă, datorită reacţiei:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

şi aminele organice (baze organice):

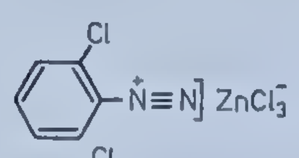
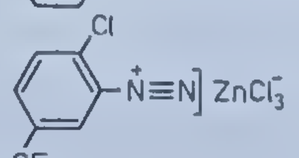
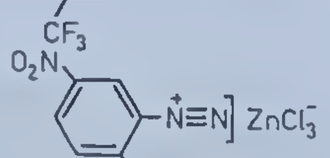
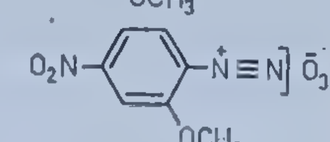
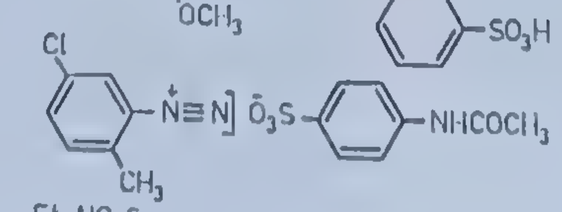
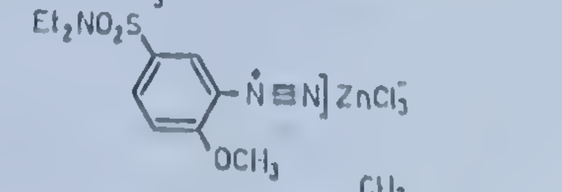
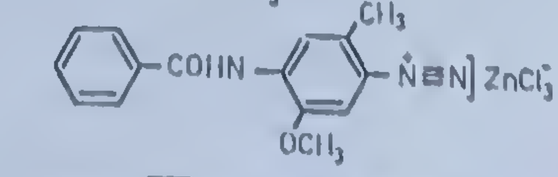
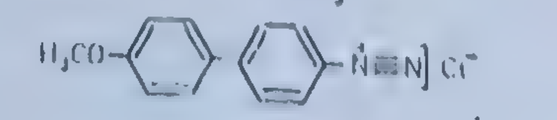
$$NR_3 + H_2O \rightleftharpoons NHR_3^+ + OH^-$$

În teoria electronică a acizilor şi bazelor sînt definite ca *baze Lewis* combinaţiile care posedă perechi de electroni, formînd aducţi. Sînt baze Lewis amoniacul, aminele, eterii, tioeterii şi alte combinaţii capabile să doneze perechi de electroni.

V. *şi Acizi anorganici, Acizi Lewis, Aducţi.*

BAZE REZISTENTE („azobaze"), amine aromatice folosite sub formă de săruri de diazoniu stabilizate („azosăruri") care cu azonaftolii (v. *Azonaftoli*) formează coloranţi azoici direct pe fibra celulozică (v. *Coloranţi de developare*). Deoarece diazotarea acestor **b. r.** nu se poate efectua în fabrica textilă, iar sarea de diazoniu este instabilă în timp, ea se stabilizează de către fabrica producătoare în diverse moduri şi, sub formă stabilizată, este livrată fabricii textile, sub denumirea de „azosare". **B. r.** utilizate în acest scop formează coloranţi pe fibră cu orice tip de azonaftol însă, cu anumiţi azonaftoli, se obţin coloranţi cu nuanţele cele mai interesante şi cu rezistenţele tinctoriale cele mai bune.

În tabelul alăturat sînt indicate **b. r.** mai des utilizate la obţinerea coloranţilor de developare, forma sub care sînt stabilizate („azosăruri"), azonaftolul cu care formează combinaţia cea mai utilă şi culoarea colorantului rezultat pe fibră.

Denumirea bazei	Structura şi forma de stabilizare a sării de diazoniu („azosarea")	Azonaftolul cu care se cuplează	Culoarea rezultată
Galben rezistent G C.I. 37 000 (2-Cloroanilină)		AS—G, AS—L4G	Galben-verzui
Portocaliu rezistent RD C.I. 37 050 (2-Cloro-5-trifluorometil-anilină)		AS—RL	Portocaliu
Ecarlat rezistent R C.I. 37 130 (2-Amino-4-nitroanisol)		AS—BS	Ecarlat-albăstrui
Roşu rezistent B C.I. 37 125 (2-Amino-5-nitroanisol)		AS—G	Galben-portocaliu
Roşu rezistent KB C.I. 37 090 (2-Amino-4-clorotoluen)		AS—LB AS—SW	Maron Roşu
Roşu rezistent ITR C.I. 37 150 (5-*N*,*N*-Dietilsulfonamido-2-metoxianilina)		AS—L4G AS—ITR	Galben Roşu
Violet rezistent B C.I. 37 165 (4-Amino-2-metil-5-metoxibenzanilida)		AS	Violet-roşu
Albastru variamin B C.I. 37 255 (1-Amino-4'-metoxidifenil-amina)		AS—LT AS—GR	Albastru Verde

Bibl.: Floru, L., Langfeld, H. W., Tărăbășanu C., *Coloranți azoici*, Ed. Tehnică, București, 1981, pp. 461—465.

BECQUEREL, unitate de măsură în sistemul SI a radioactivității naturale și artificiale. Simbolul pentru b. este Bq (după numele fizicianului francez Henry Becquerel, 1852—1908, premiul Nobel pentru fizică). 1 Bq este egal cu o dezintegrare radioactivă pe secundă. Corespondența dintre unitatea Curie (Ci) de măsurare a radioactivității este următoarea:

$$1\ \text{Ci} = 3{,}7 \cdot 10^{10}\text{Bq} = 37\ \text{GBq}$$

$$1\ \text{mCi} = 3{,}7 \cdot 10^{7}\text{Bq} = 37\ \text{MBq}$$

$$1\ \mu\text{Ci} = 37\ \text{kBq} = 3{,}7 \cdot 10^{4}\text{Bq}$$

$$1\ \text{pCi} = 37\ \text{mBq} = 3{,}7 \cdot 10^{-2}\text{Bq}$$

$$1\ \text{Bq} = 2{,}7027 \cdot 10^{-11}\text{Ci}$$

BENEDICT-WEBB-RUBIN, ECUAȚIA ~, ecuație de stare cu opt constante, folosită în estimarea proprietăților termodinamice ale sistemelor complexe (îndeosebi ale amestecurilor de hidrocarburi). Ecuația BWR este:

$$P = RTd + (B_0RT - A_0 - C_0/T^2)d^2 + (bRT - a)d^3 + a\alpha d^6 + cd^3/T^2(1 + \gamma d^2)\exp(-\gamma d^2) \quad (1)$$

Coeficienții se estimează prin corelarea datelor experimentale (presiune, volum, temperatură) pentru substanțe pure. Aplicînd teorema stărilor corespondente și consecințele sale se poate obține o ecuație BWR în mărimi reduse:

$$P_r = T_rd_r + (B_0'T_r - A_0' - C_0'/T_r^2)d_r^2 + b'(T_r - a')d_r^3 + a'\alpha'd_r^6 + c'd_r^3/T_r^2(1 + \gamma'd_r^2)\exp(-\gamma d_r^2) \quad (2)$$

ecuație în care au fost folosite următoarele notații:

$$B_0' = \frac{B_0P_c}{RT_c}$$

$$A_0' = \frac{A_0P_c}{R^2T_c^2}$$

$$C_0' = \frac{C_0P_c}{R^2T_c^4}$$

$$b' = \frac{bP_c^2}{R^2T_c^2} \quad (3)$$

$$a' = \frac{aP_c^2}{R^3T_c^3}$$

$$c' = \frac{cP_c^2}{R^3T_c^5}$$

$$\alpha' = \frac{\alpha P_c^3}{R^3T_c^3}$$

$$\gamma' = \frac{\gamma P_c^2}{R^2T_c^2}$$

Completări ulterioare făcute de Zudkevitch și Kaufmann (1966) au arătat că rezultate notabil îmbunătățite se obțin dacă C_0, coeficient constant în ecuația BWR originală, este luat ca o funcție de temperatură (s-a propus o funcție de gradul 4 în T). Determinarea cu exactitate a constantelor ecua-

Tabelul 1

Coeficienți pentru ecuația BWR

Substanța	a	A_0	b	B_0	$c \cdot 10^{-6}$	$C_0 \cdot 10^{-6}$	α	γ
Metan	0,043520	1,798940	0,002520	0,045462	0,003587	0,031838	0,000330	0,010500
Etan	0,345160	4,155560	0,011122	0,062772	0,032767	0,179592	0,000243	0,011800
Propan	0,947700	6,872250	0,022500	0,973130	0,129000	0,508256	0,000607	0,022000
n-Butan	1,882310	10,08470	0,039998	0,124361	0,316400	0,992830	0,001101	0,034000
i-Butan	1,937630	10,23264	0,042435	0,137544	0,286010	0,849943	0,001074	0,034000
n-Pentan	4,074800	12,17940	0,066812	0,156751	0,821170	2,121219	0,001810	0,047500
i-Pentan	3,756200	12,79590	0,066812	0,160053	0,695000	1,746320	0,001700	0,046300
2,2-Dimetilpentan	3,490500	12,96350	0,666812	0,170530	0,546000	1,273000	0,002000	0,050000
n-Hexan	7,116710	14,43730	0,109131	0,177813	1,512760	3,319350	0,002811	0,066685
i-Hexan	7,428600	14,93000	0,121500	0,172900	1,400000	2,850000	0,002350	0,062000
n-Heptan	10,36475	17,52060	0,151954	0,199000	2,470000	4,745740	0,004356	0,090000
n-Nonan	55,15990	−131,560	0,856466	−2,32095	0,781821	−3,20417	0,002328	0,0
Clorură de metil	0,511422	2,204510	0,010844	0,009676	0,092198	0,739067	0,000168	0,009300
Etenă	0,259000	3,339580	0,008600	0,055683	0,211200	0,131140	0,000178	0,009230
Propenă	0,774056	6,112200	0,187059	0,085064	0,102611	0,439182	0,000455	0,018290
i-Butenă	1,692700	8,953250	0,034815	0,116025	0,274920	0,927280	0,000910	0,029595
Benzen	5,570000	5,509772	0,076630	0,503005	0,176418	3,429970	0,000700	0,029300
Amoniac	0,103540	3,789282	0,000719	0,516101	0,000157	0,178571	0,000005	0,198052
Dioxid de carbon	0,136814	2,737420	0,007210	0,040910	0,014918	0,138567	0,000085	0,005394
Oxid de carbon	0,360500	1,341220	0,002631	0,054542	0,001040	0,008562	0,000135	0,006000
Azot	0,025102	1,053642	0,002327	0,010752	0,000728	0,008059	0,000127	0,005300
Oxigen	0,162080	0,950852	0,003488		0,012827	0,032643	0,927059	0,031000
Dioxid de sulf	0,844680	2,120440	0,014653	0,026182	0,113350	0,793840	0,000072	0,005924

ției BWR necesită un studiu experimental extensiv. Există totuși posibilitatea, îndeosebi pentru hidrocarburi, de a estima aceste constante din constantele caracteristice pentru compuși asemănători, folosind corelații adecvate, cu rezultatul că abaterile observate față de datele experimentale sînt sensibil mai mici decît dacă se folosesc formule generale de obținere a constantelor ecuației BWR. Etapele unei asemenea proceduri sînt: 1) efectuarea experiențelor pentru o substanță pură; 2) obținerea coeficienților ecuației BWR în mărimi reduse pentru substanța respectivă; 3) obținerea coeficienților ecuației BWR inițiale, pentru substanțe similare celei folosite în experiențe, utilizînd setul de definiții (3). În această etapă se stabilește o funcție $C_0 = F(T)$, astfel ca fugacitățile vaporilor saturați și lichidului pentru substanțele pure să fie egale la echilibru:

$$f_L^0 = f_V^0 \tag{4}$$

4) compararea raportului f_V^0/f_L^0 cu unitatea este criteriul esențial al corectitudinii estimărilor. Formula de calcul a fugacității oricăreia dintre faze, raportată la fugacitatea la presiune egală cu unitatea este:

$$RT\ln f = RT\ln RTd + 2(B_0RT - A_0 - C_0/T^2)d + \frac{3}{2}(bRT - a)d^2 + \frac{6}{5}a\alpha d^5 + cd^2/T^2[1/\gamma d^2 - (1/\gamma d^2 - 1/2 - \gamma d^2)\exp(-\gamma d^2)] \tag{5}$$

5) confruntarea cu date experimentale pentru substanțele ai căror coeficienți BWR au fost estimați. Datele experimentale necesare unei asemenea verificări nu au însă amploarea celor necesitate de evaluarea experimentală a acestor coeficienți. Notații folosite în ecuațiile BWR: d — densitate; f — fugacitate; P, P_c, P_r — presiune (valoare absolută, critică, respectiv redusă); T, T_c, T_r — temperatura (valoarea absolută, critică respectiv redusă); R — constanta universală a gazelor; V, V_c, V_r — volum (absolut, critic, respectiv redus); indicii L, V se referă la lichid, respectiv vapori, indicele superscris „o" indică substanțe pure. V. *Ecuații de stare.*

Bibl.: Gothard, F., *Echilibre lichid-vapori*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1975; T. G. Kaufmann, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 7 (1) 115 (1966); M. Benedict, G.B., Webb și L. C., Rubin, Chem. Eng. Progr. 47, 113 (1951).

BENTONITE, silicați de aluminiu hidratați, coloidali, cu conținut variabil de oxizi de magneziu, de fier etc., din grupa porfirinelor, roci friabile, higroscopice care dispersează ușor apa formînd geluri sau suspensii viscoase. Culoarea variază de la alb-verzui la roz, cafeniu-deschis, pînă la brun-închis, d 2,44—2,88, cu aspect ceros, săpunos, plasticitate mare și refractaritate scăzută (1 300—1 400°C). *B.* se caracterizează prin putere mare de umflare în apă, proprietate de a forma ușor suspensii tixotropice și hidrosoli, fiind adesea denumite gelatine minerale. Conținutul principal este *montmorillonitul* ($4SiO_2 \cdot H_2O + n\,H_2O$, unde n = = 1—8, apă ce poate fi înlocuită parțial cu MgO și CaO). Un alt constituent important al lor este *beidellitul* ($Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$). Cele de calitate superioară conțin 75% montmorillonit și 15% beidellit, restul fiind impurități de calcit, feldspat, cuarț, biotit, zircon, restul minerale. Ele s-au format din alterarea tufurilor și cenușilor vulcanice zeolitice, sub acțiunea emanațiilor acide și prin devitrifierea lavelor. Numele lor vine de la Fort Benton (America de Nord, statul Wyoming). În R. S. România, zăcămintele de **b.** sînt foarte răspîndite, cele mai importante zăcăminte aflîndu-se la Răzoare și Valea Chioarului (Maramureș), Rugi și Tufări (Banat). Ele se caracterizează prin conținut scăzut de Fe_2O_3 și alte impurități colorate, putînd fi utilizate la fabricarea produselor de ceramică fină de culoare albă (tabelul 1). Avînd plasticitatea mare, se utilizează pe scară largă ca plastifianți ai maselor ceramice, iar în industria materialelor refractare se pot fabrica produse cu conținut de 95% șamotă, folosind 5% **b.** ca liant, la fabricarea pămînturilor decolorante, a coloizilor de suspensie și a maselor de umplutură. Adaosul de **b.** mărește rezistența în stare uscată a maselor de porțelan și de faianță, favorizînd procesul de utilizare în timpul arderii, și îmbunătățește culoarea albă a produselor. Avînd proprietăți adsorbante în stare naturală sau după tratare cu acizi, se utilizează în industrie mai ales ca substanțe decolorante

Tabelul 1

Compoziția unor bentonite %

Localitatea	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	H_2O	P.c.	TiO_2	K_2O
Răzoare (Maramureș)	51,75	29,12	0,94	3,40	2,73	—	12,95	—	—
Rugi (Banat)	51,64	18,94	1,30	2,10	4,82	12,68	8,45	—	—
Mujdeni (Maramureș)	59,45	18,09	2,20	1,24	1,85	11,11	6,61	—	—
Wyoming (S.U.A.)	58,0	22,5	3,8	1,9	3,9	—	7,9	0,1	1,4
Oglanlin (U.R.S.S.)	67,42	15,84	0,88	2,65	1,29	—	10,83	—	1,09
Gesenheim (R.F.G.)	57,30	22,08	4,68	2,31	4,08	—	8,26	—	1,19

BENZALDEHIDĂ (aldehidă benzoică, fenilmetanal), PhCHO, aldehidă aromatică, masă mol. 106,12; lichid incolor, uleios, puternic refractiv, cu miros caracteristic de migdale amare; p.t. —26°C, p.f. 180°C, d_{40}^{20} 1,046, $n_D^{17,6}$ 1,5463; punct de aprindere 64,5°C (vas deschis), 73,9°C (vas închis); antre-

nabilă cu vapori de apă; puțin solubilă în apă (0,3% la temperatura camerei), miscibilă cu alcoolul și eterul; autooxidabilă prin expunere la aer, dînd acid benzoic.
B. se obține industrial prin oxidarea toluenului cu aer, în prezență de catalizatori (oxizi de uraniu, molibden, cupru etc.), în fază lichidă sau de vapori:

$$PhCH_3 + O_2 \xrightarrow{\text{catal.}} PhCHO + H_2O$$

Se mai obține prin hidroliza clorurii de benziliden cu lapte de var, carbonat de sodiu sau acid sulfuric:

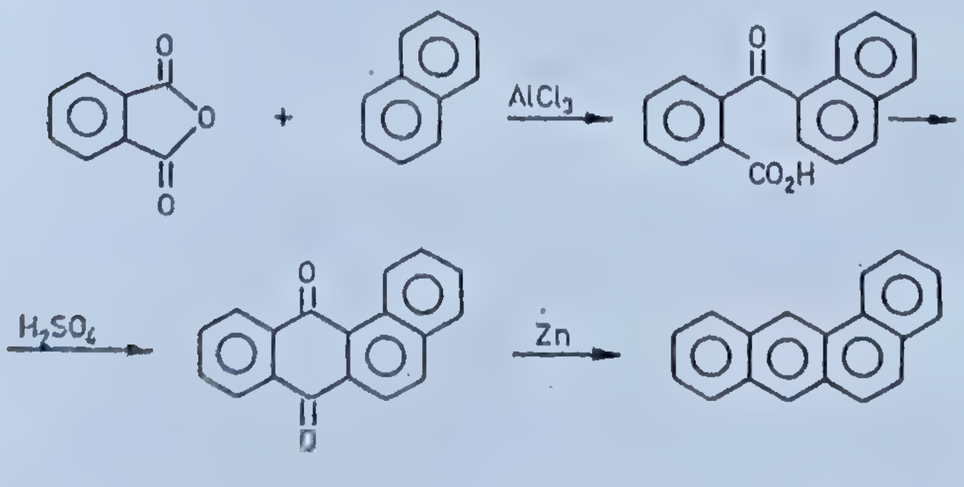
$$PhCHCl_2 + H_2O \xrightarrow[HO^-]{H^+ \text{ sau}} PhCHO + 2HCl$$

sau prin hidroliză însoțită de oxidarea clorurii de benzil:

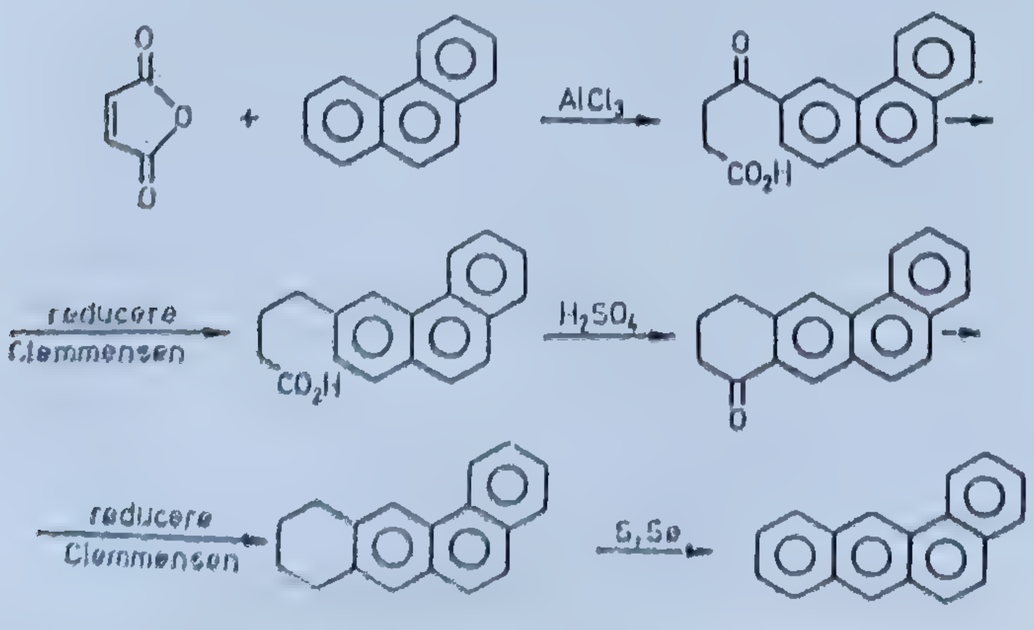
$$PhCH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{+H_2O} PhCH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{+[O]} PhCHO$$

B. se folosește la prepararea unor coloranți (verde malachit), a acidului cinamic și în alte sinteze, ca odorant (pentru săpunuri) și ca ingredient în unele preparate farmaceutice.
V. și *Aldehide, Cinamic, acid~, Odorante.*

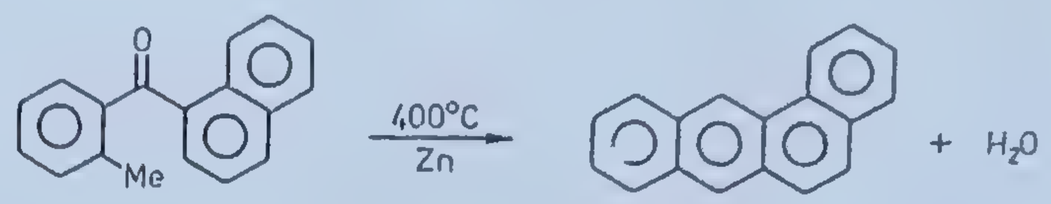
BENZ(a)ANTRACEN, (1,2-benzantracen, benzantren, naftantracen) $C_{18}H_{12}$, hidrocarbură aromatică polinucleară condensată, masă mol. 228,29, cristale galben-verzui, fluorescente, p.t. 155—157°C, sublimează; insolubil în apă, puțin solubil în alcool, solubil în solvenți organici.
Se obține la distilarea gudronului de huilă. Prin sinteză se obține din naftalină și anhidridă ftalică:



sau plecînd de la fenantren și anhidridă succinică:



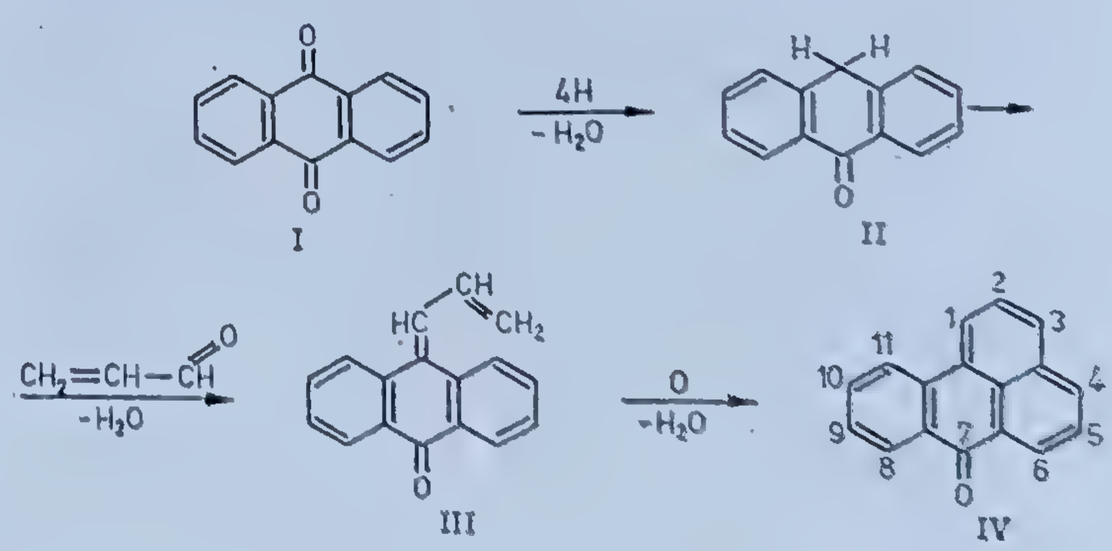
Se mai poate obține și direct, prin reacția Elbs, din *o*-tolil-α-naftilcetonă:



Este unul din cele mai puternice cancerigene, datorită metabolizării în ficat la un epoxidiol care își deschide ciclul dînd un cation electrofil ce poate ataca ADN.

V. și *Arene, Hidrocarburi aromatice, Reacția Elbs*

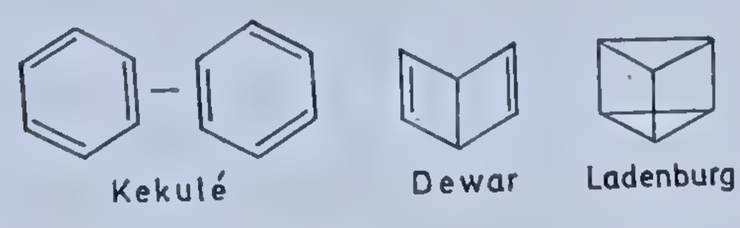
BENZANTRONĂ, $C_{17}H_{10}O$, masa mol. 230,27, ace galbene cu p.t. 170...171°C, insolubilă în apă, solubilă în solvenți organici și H_2SO_4 conc. Obținerea **b.** constă în tratarea antrachinonei (I) cu H_2SO_4 87% la 125°C, în prezență de Fe sau Zn și glicerină. În aceste condiții (I) se reduce la antronă (II), iar glicerina se reduce la acroleină. Are loc formarea unui produs intermediar (III), care prin oxidare și pierdere de apă trece în **b.** (IV). După diluarea masei, **b.** precipită și se filtrează. Se poate purifica prin sublimare.
B. se poate nitra și halogena (în pozițiile 3 și 9). La fuziunea alcalină a **b.** rezultă violantrona, un colorant de cadă mult utilizat.



Bibl.: Reichel, J., *Tehnologia coloranților antrachinonici*, Ed. Academiei R.P.R., 1962, pp. 320—333.

BENZEN, C_6H_6, masa mol. 78,11, p.t. 5,5°C, p.f. 80,1°C, d_4^{20} 0,87896, n_D^{20} 1,5011, lichid incolor cu miros aromat pătrunzător, practic insolubil în apă (0,057% la 20°C), formează cu apa un azeotrop cu p.f. 69,2°C, care conține 29,6 moli % apă în vapori; miscibil cu alcoolul etilic, eterul etilic, acetona și hidrocarburile lichide, bun dizolvant pentru substanțele organice; vaporii sînt toxici și inflamabili; este o substanță cancerigenă pentru oameni și animale.

Izolat prima dată de Faraday, în 1825, din lichidul ce se obţinea prin condensarea gazului de iluminat obţinut din cărbuni. Preparat de Mitscherlich prin decarboxilarea acidului benzoic în prezenţă de var; el a propus numele de benzin, corectat ulterior de Liebig, care a introdus numele de benzol, legat de cuvîntul *Öl* = ulei în germană. Laurent, în 1837, a propus numele de fen (de la *pheno* = care poartă lumină), în semn de omagiu pentru Faraday, termen care s-a menţinut doar pentru radicalul fenil (derivat din **b.** prin eliminarea unui atom de hidrogen). Armstrong (1882) a impus termenul **b.** pentru a nu mai folosi terminaţia *ol* caracteristică pentru alcooli. Denumirea **b.** este astăzi internaţional adoptată chiar şi în ţările de limbă germană. În 1845, A. W. Hofmann şi C. B. Mansfield, care lucrau în Anglia, reuşesc să izoleze **b.** din gudronul de la cocsificarea cărbunilor, ceea ce deschide perspectivele industriei chimice organice. Prima instalaţie industrială pentru separarea **b.** din gudronul de cărbune s-a construit în 1849 în Anglia (Mansfield) şi ulterior în Germania, unde se dezvoltă intens industria coloranţilor şi a medicamentelor bazată pe derivaţii **b.** (A. W. Hofmann revine în Germania în 1865). Izolarea industrială a **b.** din gazul de cocserie s-a făcut după 1876. Prima formulă de structură a **b.** a fost propusă de Kekulé în 1865, sub formă ciclică, respectînd postulatul lui Butlerov al structurii chimice şi descoperirea de către Kekulé a tetravalenţei atomului de carbon. H. Dewar a propus în 1867 altă formulă pentru **b.** Ladenburg a propus formula prismanului în 1869, iar Claus o formulă centrică precursoare a ideii sextetului aromatic. Au mai existat şi alte propuneri ce au dus la polemici îndîrjite (de ex. H. Kolbe propunea o formulă trimetin-trimetanică bazată pe teoria învechită a tipurilor, din gelozie pentru succesele lui Kekulé). Polemica a fost rezolvată prin studii îndelungate ale derivaţilor polisubstituiţi, care nu admiteau altă explicaţie decît o „suprapunere" a celor două formule de tip Kekulé.



Analiza cu raze X şi analiza prin difracţie electronică au stabilit că molecula **b.** are o formă de hexagon regulat, plan, cu lungimea legăturilor egală, de 1,39 Å, unghiuri de 120° între atomii de carbon, deci fără tensiune. Din căldurile de hidrogenare s-a determinat o energie de conjugare de 36,0 kcal/mol.

Gazul de cocserie conţine 30 g/m³ **b.**, care se izolează prin dizolvare în fracţiuni grele de uleiuri şi recuperarea prin distilare. În uleiul uşor (80—170°C) de la distilarea gudroanelor cărbunilor de pămînt, **b.** este prezent în concentraţii de cca 1%. **B.** izolat din gudroane conţine şi tiofen, care nu se poate separa prin distilare din cauza punctului de fierbere apropiat. Din petrol sau din produsele de reformare catalitică, **b.** şi alte hidrocarburi aromatice se extrag cu solvenţi selectivi. O largă aplicaţie a avut procedeul de extracţie Edeleanu, care folosea dioxid de sulf lichid; alte metode utilizează etilenglicolul cu 8—10% apă ca solvent selectiv. **B.** se mai izolează din fracţiunile de benzină prin distilare azeotropă cu acetona sau prin filtrare pe silicagel care adsoarbe selectiv **b.**

B., în amestec cu omologii săi, se obţine prin dehidrogenarea cicloalcanilor sau dehidrociclizarea alcanilor la cca 300°C (Sabatier, 1901, Zelinski, 1936), cu un catalizator de platină depus pe azbest sau pe cărbune activ (V. *Reformare catalitică*). Ciclohexena, în contact cu un catalizator de platină, se disproporţionează cantitativ în ciclohexan şi benzen (Zelinski).

B. se mai formează şi într-o serie de alte reacţii care nu prezintă decît un interes teoretic. Acetilena se ciclotrimerizează la benzen cînd este trecută prin tuburi încălzite la 600—800°C (Berthelot, 1866). În prezenţa unor catalizatori de nicheltetracarbonil şi trifenilfosfină acetilena formează **b.** la 60—70°C, cu randamente de 80%. Clorura de benzendiazoniu se reduce la **b.** prin reacţie cu metanolul în prezenţă de acetat de sodiu, în absenţa aerului:

$$ArN_2^+ Cl^- + 2[H] \rightarrow ArH + N_2 + HCl$$

B. participă uşor în reacţii de substituţie, prin mecanism electrofil. Halogenarea se face cu clor sau brom în prezenţă de catalizatori acizi Lewis. Iodul nu se substituie în condiţiile în care reacţionează ceilalţi halogeni, ci numai în prezenţă de agenţi oxidanţi (acid iodic sau azotic) în tuburi închise. Sulfonarea se face cu acid sulfuric concentrat şi conduce la acid benzensulfonic. Nitrarea se efectuează cu amestec sulfonitric rezultînd nitrobenzen. Alchilarea Friedel-Crafts (1872) se face cu halogenuri de alchil în prezenţă de clorură de aluminiu anhidră. Prin reacţia cu polihalogenuri de alchil se formează polifenilalcani: cu clorură de metilen rezultă difenilmetan, cu cloroform se formează trifenilmetan. Alchilarea se poate face şi cu alchene sau cu alcooli. Cu ciclopropan, se obţine *n*-propilbenzen ca produs principal. În afară de clorură de aluminiu se pot utiliza drept catalizatori de alchilare şi acidul sulfuric concentrat ori acidul polifosforic. Prin clorometilare (Blanc, 1923) se formează clorură de benzil:

$$C_6H_6 + CH_2O + HCl(g) \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5CH_2Cl + H_2O$$

Reacţia de acilare Friedel-Crafts se utilizează pentru sinteza de cetone aromatice. Reacţia **b.** cu monoxid de carbon şi acid clorhidric duce la benzaldehidă (reacţia Gatterman-Koch).

Stabilitatea termică a **b.** este remarcabilă; el poate fi încălzit pînă la 900°C fără să se descompună; la temperaturi mai ridicate rezultă difenil prin dehidrogenare, nefiind afectate inelele aromatice.

B. este stabil la acţiunea agenţilor oxidanţi. Cu permanganat de potasiu în soluţii alcaline nu reacţionează, iar în soluţii acide reacţionează foarte lent. **B.** se oxidează catalitic cu aer sau oxigen, în prezenţă de pentoxid de vanadiu la 410—430°C, şi formează anhidridă maleică. Oxidarea cu aer în absenţa catalizatorilor duce cu randamente mici la fenol la 450—800°C. Fenol se poate obţine cu randamente de 75% prin oxidarea benzenului cu 1—5% oxigen la 400—500°C (se foloseşte aer diluat cu azot, dioxid de carbon şi vapori de apă). Cu ozonul se formează o ozonidă foarte explozivă, care la hidroliză formează glioxal. **B.** cu clorat de potasiu şi acid sulfuric formează acid β-(tricloroacetil)acrilic.

B. participă greu în reacţii de adiţie. Datorită energiei de conjugare (aromaticităţii), adiţia la nucleul benzenic se poate face doar cu reactanţi foarte bogaţi în energie: radicali liberi, atomi liberi, ozon. Cu apa de brom, acidul clorhidric sau acidul bromhidric nu reacţionează. Prin hidrogenare catalitică, pe catalizator de nichel, formează ciclohexan. Reacţionează cu sodiul metalic într-un amestec de amoniac lichid şi alcool metilic (reducere Birch) şi formează 1,4-ciclohexadienă (1,4-dihidrobenzen). Adiţionează clor sau brom, în prezenţa luminii, printr-un mecanism radicalic, formînd hexahalociclohexanul respectiv (Faraday, 1826). La adiţia de clor rezultă un amestec de cinci stereoizomeri (din cei opt posibili) dintre care izomerul γ (e, e, e, a, a, a) şi care reprezintă cca 10—12% din amestec, are proprietăţi insec-

tilcide. Cu diazometan, care generează carbenă prin descompunere termică, se formează norcaradienă care se izomerizează (izomerie de valenţă) la cicloheptatrienă (Doering, 1954). În acelaşi mod reacţionează şi esterul diazoacetic care formează acid cicloheptatriencarboxilic.
B. este unul din compuşii de bază în sinteza chimică organică, atît ca materie primă pentru sinteza unui număr mare de derivaţi, cum ar fi stirenul, cumenul, ciclohèxanul, clorobenzenii, fenolul, nitrobenzenii, anilina, acidul benzensulfonic, anhidrida maleică, difenilul etc., cît şi ca solvent sau combustibil cu cifră octanică ridicată.
V. şi *Aromaticitate*, *Reacţia Friedel-Crafts*.

BENZEN ANORGANIC *v.* **BORAZINĂ.**

BENZENSULFONIC, ACID ~, $PhSO_3H$, acid sulfonic aromatic, masă mol. 158,17, preparat pentru prima oară de Mitscherlich, în 1834, prin încălzirea benzenului cu acid sulfuric fumans; substanţă cristalizată incoloră, higroscopică; p.t. 65—66°C (anhidru), respectiv 43—44°C (hidratat cu 1,5 molecule de apă); se poate distila fără descompunere în vid înaintat; extrem de solubil în apă şi alcool, solubil în benzen, cînd este anhidru, insolubil în eter şi sulfură de carbon.
Acidul benzensulfonic se prepară prin sulfonarea directă a benzenului cu acid sulfuric concentrat sau oleum:

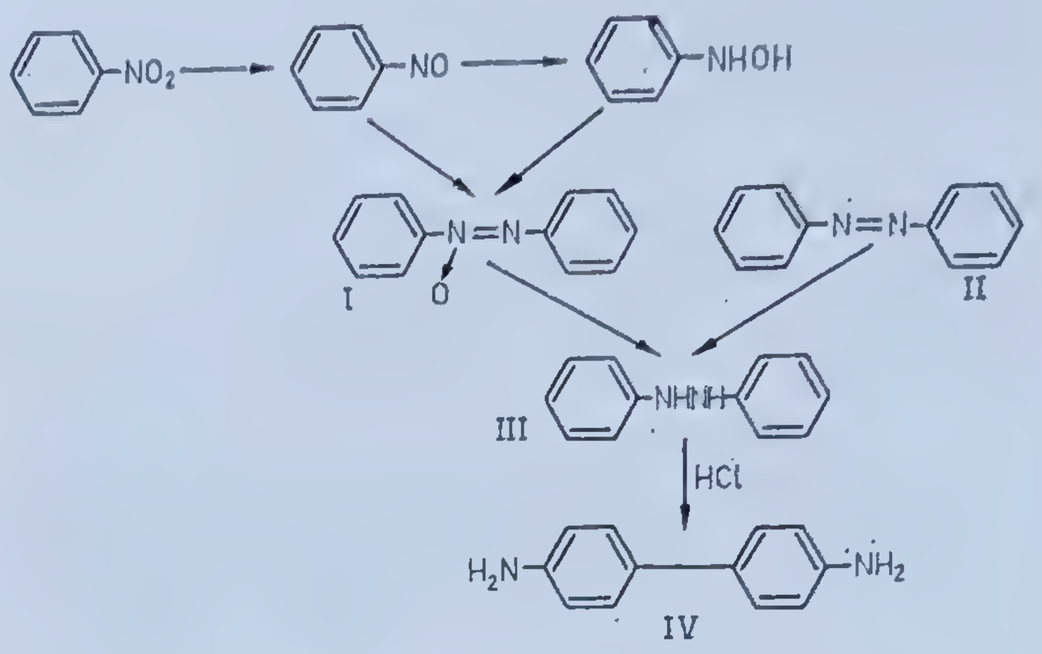
$$PhH + H_2SO_4 \rightarrow PhSO_3H + H_2O$$

Ca produs secundar se obţine difenilsulfona, Ph_2SO_2, care, fiind neutră şi insolubilă în apă, se poate separa din amestecul de reacţie.
Procedeele industriale efectuează sulfonarea în fază lichidă, cu acid sulfuric de 95—100% în exces, la reflux (cca 80°C), apoi se perfectează reacţia scurt timp la 110°C. De asemenea, sulfonarea se poate face prin barbotarea vaporilor de benzen prin masa de sulfonare încălzită la 100—185°C, vaporii de benzen avînd şi rolul de a îndepărta sub formă de azeotrop apa formată în reacţie, împiedicînd astfel diluarea acidului sulfuric. Ambele procedee pot fi operate în variantă discontinuă sau continuă.
O a treia metodă care permite obţinerea acidului benzensulfonic liber de acid sulfuric este hidroliza benzensulfoclorurii. Distilînd apoi în vid soluţia, se poate obţine acidul anhidru. Acidul benzensulfonic este folosit pentru obţinerea fenolului (prin topire alcalină) precum şi ca intermediar în industria chimică (în special pentru coloranţi şi medicamente).
Derivaţii mai importanţi sînt următorii:
Benzensulfoclorura, $PhSO_2Cl$, derivat funcţional al acidului **b.**, masă mol. 176,62, uleios în stare lichidă, cristalizează greu; p.t. 14,5°C, $p.f._{760}$ 251,5°C, $p.f._{10}$ 120°C; d_5^5 1,3845; coroziv, miros sufocant, insolubil în apă (de aceea hidrolizează încet cu apa rece; la fierbere reacţia decurge cu viteză convenabilă). Se obţine din benzen şi acid clorosulfonic:

$$PhH + 2\ ClSO_3H \rightarrow PhSO_2Cl + H_2SO_4 + HCl$$

Benzensulfonamida, $PhSO_2NH_2$, derivat funcţional al acidului **b.**, masă mol. 157,20, substanţă cristalizată, p.t. 153°C. Prezintă caracter acid dînd săruri alcaline. Se prepară din benzensulfoclorură şi amoniac.
V. şi *Acizi sulfonici*, *Clorosulfonare*, *Sulfocloruri*, *Sulfonare*, *Sulfonamide*.

BENZIDINĂ, 4,4′-diaminodifenil, $C_{12}H_{12}N_2$, masa mol. 184,24, cristale incolore, cu p.t. 127,5—128°C, greu solubilă în apă, solubilă în solvenţi organici şi acizi minerali diluaţi cu formare de săruri. **B.** se obţine prin reducerea nitrobenzenului cu zinc în mediu alcalin, în mediu apos sau în solvent (solvent nafta, toluen). În primă fază, la o alcalinitate mai mare şi la o temperatură de 95°C, rezultă azoxibenzenul (I) şi azobenzenul (II), care, în continuare, la o temperatură de 75°C şi o alcalinitate mai redusă, trec în hidrazobenzen (III), iar acesta în mediu acid puternic se transformă în **b.** (IV), care se separă de obicei sub formă de sulfat de benzidină, greu solubil, care se filtrează.



În mod asemănător se obţin şi alţi derivaţi benzidinici: 3,3′-diclorobenzidina, acidul benzidin-2,2′-disulfonic, 3,3′-dimetoxibenzidina (*o*-dianisidina), 3,3′-dimetilbenzidina (*o*-tolidina) etc., plecînd de la nitroderivaţii corespunzători.
B. şi derivaţii ei reprezintă materii prime de bază pentru fabricarea coloranţilor azoici acizi, substantivi, a pigmenţilor etc., ea putîndu-se bis-diazota cu uşurinţă şi cupla cu diferite componente de cuplare, cu formarea de coloranţi azoici.
B. este substanţă deosebit de toxică.

Bibl.: Floru, L., Urseanu, F., Tărăbăşanu, C., Palea, R., *Chimia şi tehnologia intermediarilor aromatici şi coloranţilor organici*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980, p. 83, 98—100.

BENZIL (Bibenzoil, dibenzoil, difenil dicetonă, difenilglioxal), $C_6H_5COCOC_6H_5$, masa mol. 210,22, cristale galbene, p. t. 95°C (recristalizat din alcool), p.f. 346—348°C; cristalele sînt optic active cu $[\alpha]_D$ 25° (1 mm grosime), din cauza asimetriei reţelei cristaline, care dispare la topire sau dizolvare; solubil în alcool şi eter etilic şi insolubil în apă; formează eutectice cu fenolul, rezorcinolul, pirocatecholul, naftalina, stilbenul şi hidrobenzoina. Este cea mai simplă α-dicetonă din seria aromatică. Denumirea **b.** poate crea confuzii în limba română, fiind aplicată atît la compusul PhCOCOPh (**b.** denumire tradiţională în numeroase limbi), cît şi la grupa sau radicalul $PhCH_2$ (denumirea căruia se ortografiază în majoritatea celorlalte limbi cu litera y, benzyl).
Industrial, **b.** se obţine prin oxidarea benzoinei cu acid azotic sau cu aer la 90—95°C sau cu sulfat de cupru în soluţie de piridină. Clorura de benzoil tratată cu tetrafeniletenă sodată ca agent reducător (donor de electroni) formează **b.** printr-un mecanism de dimerizare a radicalilor benzoil:

$$Na^+Ph_2\bar{\ddot{C}}\text{-}\bar{\ddot{C}}Ph_2\ Na^+ + 2PhCOCl \rightarrow PhCOCOPh +$$

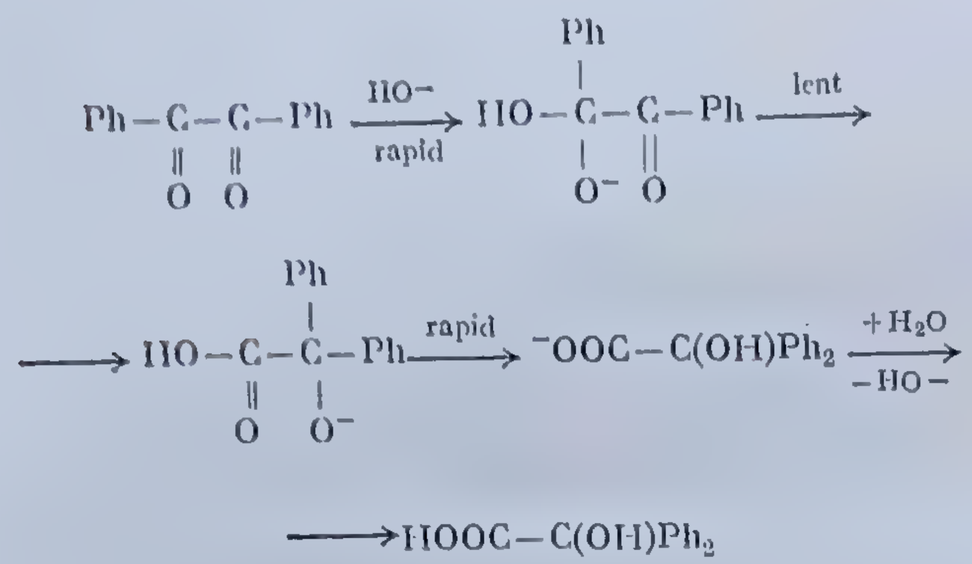
$$+ Ph_2C{=}CPh_2 + 2NaCl$$

B. are o reactivitate mai mică decît α-dicetonele alifatice. Prin reducere se formează benzoină printr-o adiţie 1,4, implicînd intermediar un endiol care se izomerizează rapid la benzoină. Reducerea se poate realiza cu zinc şi acid sulfuric, clorură stanoasă şi alcool etc.

$$PhCOCOPh + 2[H] \rightarrow PhC(OH){=}C(OH)Ph \rightarrow PhCOCHOHPh$$

Dacă reacţia de reducere se efectuează în prezenţă de anhidridă acetică, se izolează bis-acetilderivatul endiolului. La reducerea cu amalgam de sodiu se formează hidrobenzoina, depăşindu-se etapa de benzoină.

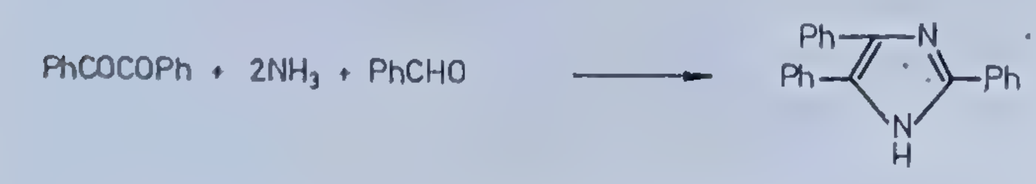
Prin oxidare cu peroxid de hidrogen în acid acetic la cald se formează acid benzoic (reacție caracteristică de scindare a legăturii carbon-carbon în 1,2-dicetone).
Cea mai caracteristică reacție a **b.** este transpoziția benzilică (Liebig, 1838), care are loc prin încălzirea **b.** cu hidroxid de sodiu diluat, cînd rezultă acid benzilic, după următorul mecanism de reacție stabilit de Ingold (1928):



Prin condensare cu 1,2-etilendiamină rezultă 2,3-difenil-5, 6-dihidropiridazina:

iar cu *o*-fenilendiamina se formează 2,3-difenilchinoxalina:

Cu amoniac și benzaldehidă, **b.** formează trifenilimidazol (lofină):



Grupele carbonil ale **b.** reacționează normal cu hidroxilamina, formînd o monoximă și trei dioxime izomere geometrice; dintre acestea izomerul *amfi* se folosește ca reactiv analitic pentru determinarea nichelului.

B. participă în mod normal în reacțiile de substituție aromatică, grupele carbonil dirijînd substituția în poziția *meta*. Prin nitrare cu amestec nitrant se formează 3,3′-dinitrobenzil și 3,3′,5,5′-tetranitrobenzil.

B. se utilizează ca intermediar în sinteza de compuși organici. De asemenea are unele aplicații ca insecticid.
V. și *Transpoziție benzilică.*

BENZILIC, ACID ~ (Acid hidroxidifenilacetic, acid difenilglicolic), $C_{14}H_{12}O_3$, hidroxiacid, masă mol. 228,28; cristale aciculare, p.t. 150°C; solubil în apă fierbinte, alcool, eter. Se obține prin transpoziția benzilică a benzilului, la încălzire cu hidroxid de sodiu diluat:

V. și *Benzil, Transpoziție benzilică.*

BENZILIC, ALCOOL ~ (fenilcarbinol, fenilmetanol), $C_6H_5-CH_2OH$, masa mol. 108,13, p.t. −15,3°C, p.f. 205,8°C, d_4^{20} 1,0155, n_D^{20} 1,5411, lichid incolor cu miros slab aromat; solubilitate în apă 4%, ușor solubil în alcool și eter, formează numeroase amestecuri azeotrope. Apare în stare liberă sau ca esteri în numeroase uleiuri esențiale — în uleiurile de acacia, gardenia, iasomie, tuberoză, zambile, în balsamurile de Peru și de Tolu.
Preparat în 1832 de Wöhler și Liebig; Cannizzaro l-a obținut în 1853 prin disproporționarea benzaldehidei în prezență de hidroxizi alcalini. Industrial, se prepară prin hidroliza clorurii de benzil cu carbonați alcalini. Se mai poate obține prin reducerea benzaldehidei ori a esterilor acidului benzoic sau prin reacția bromurii de fenilmagneziu cu formaldehidă. Este primul termen din seria alcoolilor aromatici. Prezintă toate reacțiile caracteristice ale alcoolilor primari, dar datorită vecinătății grupei fenil este mai reactiv decît alcoolii primari alifatici. Esterificarea se face cu acizi în prezență de catalizatori acizi Lewis (clorură de zinc, trifluorură de bor) ori cu cloruri acide sau cu anhidride fără catalizator. Se deshidratează intermolecular ușor prin încălzire în xilen formînd eterul benzilic sau eteri micști prin încălzirea cu un alt alcool în prezență de urme de catalizator acid. Gruparea hidroxil se substituie mai ușor ca la alcoolii alifatici; cu acid clorhidric concentrat formează clorura de benzil; prin tratare cu amoniac în soluție eterică în prezență de clorură de aluminiu formează benzilamină. În reacția cu aldehidele în exces formează acetali. Servește la benzilarea hidrocarburilor aromatice în prezență de catalizatori (acizi Lewis sau acizi minerali tari):

$$PhCH_2OH + PhH \xrightarrow{H_2SO_4} Ph_2CH_2 + H_2O$$

Dehidrogenarea la aldehidă benzoică se face pe oxid de cupru sau pe cupru-argint depus pe kieselgur la 300—350°C. Oxidarea la acid benzoic se face cu agenții oxidanți uzuali (permanganat de potasiu, acid cromic). Prin hidrogenoliză cu hidrogen în prezență de paladiu depus pe cărbune se formează toluen, iar prin hidrogenarea ciclului aromatic rezultă ciclohexilcarbinol. Alcoolul benzilic participă în majoritatea reacțiilor caracteristice de substituție în nucleu ale compușilor aromatici: nitrare, sulfonare, clorurare etc.
Esterii alcoolului benzilic, în special acetatul, benzoatul și sebacatul, se utilizează în parfumerie și la fabricarea săpunului. Benzoatul se folosește și ca medicament și are totodată și proprietăți insecticide. Salicilatul se folosește în loțiunile pentru bronzat. Alcoolul benzilic este solvent pentru cerneluri, cosmetice și lacuri. Dizolvă caseina și gelatina la cald și se folosește la prepararea unor rășini rezistente la acizi. Alcoolul pur are proprietăți antiseptice și se folosește în loțiunile contra urticariei, fiind și un slab anestezic local. Cloroformiatul de benzil rezultat prin fosgenarea alcoolului benzilic se folosește în sinteza peptidelor pentru protejarea grupei aminice prin carbobenzoxilare, iar îndepărtarea ulterioară a grupei protectoare are loc prin hidrogenare catalitică:

$$PhCH_2OH \xrightarrow[-HCl]{COCl_2} PhCH_2OCOCl \xrightarrow[-HCl]{+H_2N-CHR-COOH}$$

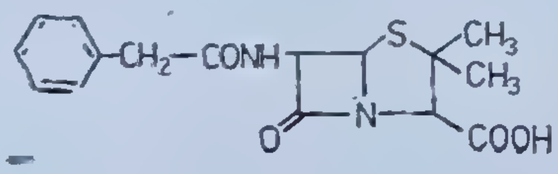
$$\rightarrow PhCH_2OCONH-CHR-COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow PhCH_2OCONH-CHR-CO-NH-CHR'-CO- \xrightarrow{H_2(Pd)}$$

$$\longrightarrow PhCH_3 + CO_2 + \text{polipeptidă}$$

BENZILPENICILINĂ, $C_{16}H_{18}N_2O_4S$, acid (6-fenilacetamido)penicilanic, antibiotic β-lactamic, masa mol. 334,38; pulbere amorfă, albă, puțin solubilă în apă, solubilă în alcool, acetonă, acetat de etil, cloroform, insolubilă în eter de petrol; $[\alpha]_D^{20}$ +282 (1% etanol); **b.** este normal izolată ca sare

de potasiu, sub formă de cristale aciculare, cu p.t. 307°C (cu descompunere), ușor solubilă în apă, moderat solubilă în alcooli inferiori, practic insolubilă în cloroform, eter. pK_a 2,7. Structura β-lactamtiazolidinică este sensibilă față de agenți nucleofili, electrofili, oxidanți, reducători, penicilinază. Produsul inițial de hidroliză a b. este acidul benzilpeniciloic, lipsit de acțiune antimicrobiană. Descoperirea b. de Fleming în 1929 și caracterizarea compusului de Chain ș.a. și Abraham ș.a. a marcat începutul erei antibioticelor în chemoterapia antimicrobiană. **B.** se obține industrial prin cultivarea dirijată pe medii potrivite a unor tulpini de *Penicillium* (în special *Penicillium chrysogenum*) folosind ca precursor acid fenilacetic sau fenilacetamidă. Se izolează din mediul de cultură prin filtrare, extracție în acetat de butil sau amil la *p*H 2, folosind extractoare centrifugale, cristalizare sub formă de sare de K sau Na. B. a fost obținută și prin sinteză. Activitatea b. se poate exprima în unități internaționale (U.I.); 1 mg b. sare de Na conține 1670 U.I. B. are acțiune bacteriostatică și bactericidă (depinzînd de concentrație) împotriva multor microorganisme Gram-pozitive și a unor microorganisme Gram-negative. Indicațiile terapeutice principale ale b. sînt infecțiile cu coci (stafilococi, streptococi, pneumococi, meningococi, gonococi). Rezistența microorganismelor la b. este de obicei naturală sau asociată producerii de penicilinază, care distruge molecula b. Printre microorganismele insensibile la b. sînt: *Brucella, Proteus, Mycobacterium, Klebsiella, E. coli, Pseudomonas.* Cînd b. este administrată persoanelor hipersensibile, poate apărea șocul anafilactic, care uneori sfîrșește cu moartea pacientului în cîteva minute. Sin. *Penicilină G.*
V. și *Antibiotice.*



BENZIN v. DEHIDROBENZEN.

BENZINĂ, amestec complex de hidrocarburi cu patru pînă la doisprezece atomi de carbon în moleculă, provenind în principal din țiței și derivate ale acestuia. În compoziția b. pot intra toate clasele de hidrocarburi — parafinice, olefinice, naftenice, aromatice — proporția acestora fiind diversă și puternic dependentă de sursa de proveniență a b. **B.** sînt fabricate în rafinării de petrol. Produsul finit este de regulă un amestec de b. obținute prin prelucrarea unor materii prime diverse și prin procese tehnologice diferite. Din acest motiv, b. comerciale produse în rafinării diferite pot avea compoziții chimice diferite, b. respective îndeplinind însă condițiile de calitate impuse de standardele în vigoare. Utilizarea mai multor componenți la prepararea b. comerciale este neapărat necesară pentru asigurarea condițiilor de calitate tot mai severe, cerute în epoca modernă combustibililor de motor, în condițiile folosirii cît mai eficiente a tuturor surselor de materii prime pentru producerea b. Principalii componenți ce pot constitui b. comerciale sînt următorii:

— *benzina de distilație primară*, care este un amestec de hidrocarburi parafinice, naftenice, aromatice și cu un conținut foarte mic de hidrocarburi nesaturate. Conținutul de hidrocarburi aromatice este cuprins în general între 1% și 14% în timp ce conținutul de hidrocarburi naftenice poate ajunge pînă la 55—60%. Conținutul de sulf depinde de natura țițeiului din care provine, dar uzual nu depășește 0,1%;

— *benzina reformată* este produsul obținut prin reformarea benzinei de distilație primară pe catalizatori de metale nobile. Această b. are un conținut ridicat de hidrocarburi aromatice — pînă la 70% — restul fiind hidrocarburi parafinice și izoparafinice;

— *benzina de cracare catalitică*, rezultată din cracarea motorinei, este o benzină cu un conținut mare de hidrocarburi olefinice (în jur de 50%);

— *benzina de hidrocracare*, obținută prin cracarea sub presiune a motorinei în prezență de hidrogen, pe catalizatori specifici. **B.** nu conține hidrocarburi nesaturate, compoziția chimică a sa fiind asemănătoare cu cea de distilație primară;

— *benzina de cracare termică*, provenită din cracarea sau cocsarea reziduurilor petroliere grele, foarte olefinică. în general nu se folosește decît la prepararea b. de slabă calitate;

— *rafinatul*, un component cu caracter foarte parafinic, rezultat ca produs secundar în instalațiile de fabricare a hidrocarburilor aromatice;

— *alchilatul*, un produs constituit, în principal, din hidrocarburi izoparafinice, obținut prin reacții de catalizã acidă între izobutan și diverse olefine ușoare. Alchilatul reprezintă cel mai bun carburant posibil;

— *benzina de polimerizare*, obținută prin polimerizarea propilenei sau butilenei sau a amestecului acestor două hidrocarburi;

— *benzina de piroliză*, rezultată ca produs secundar la piroliza benzinei de distilație primară sau a rafinatului;

— *gazolina*, o benzină ușoară rezultată în schelele petroliere prin condensarea unor hidrocarburi din gazele de sondă. Compoziția gazolinei este asemănătoare cu cea a benzinei de distilație primară;

— *fracția de butani*, rezultată din prelucrarea gazelor de rafinărie, care poate fi introdusă în benzină în procent limitat, ținînd seamă de faptul că este constituită exclusiv din hidrocarburi ușoare.

În ultimul deceniu, ca urmare a crizei petrolului, a început să capete importanță din ce în ce mai mare utilizarea unor componenți de b. proveniți din cărbune. Obținerea de combustibili lichizi din cărbune se poate face prin patru procese de bază: piroliza cărbunelui; lichefierea directă prin hidrogenare catalitică; extracția cu solvenți a cărbunelui; gazeificarea cărbunelui la gaz de sinteză, urmată de conversia catalitică la combustibil lichid. Toate aceste procese sînt complicate și costisitoare în comparație cu cele din industria petrolieră, dar reducerea rezervelor de țiței și creșterea dramatică a prețului acestuia fac să crească continuu competitivitatea hidrocarburilor lichide obținute din materii prime nepetroliere. Tot pe linia înlocuirii componenților de b. cu surse alternative se înscrie și utilizarea alcoolilor ca atare sau în amestec cu b., pe primele locuri ca importanță situîndu-se alcoolul etilic și alcoolul metilic. Amestecuri de b. cu 10% alcool etilic sînt deja comercializate sub denumirea de „Gasohol" în țări cu potențial de fabricare a alcoolului din cereale (Brazilia, S.U.A.) și sînt în curs de experimentare și chiar aplicare amestecuri de b. cu 5—15% alcool metilic. Se folosesc, de asemenea, unii eteri obținuți prin sinteză din hidrocarburi ușoare și alcool metilic, exemplul reprezentativ fiind metil-terțiar-butil-eterul. Principala utilizare a b. este aceea de carburant pentru motoare cu aprindere prin scîntei folosite la autovehicule terestre, ambarcațiuni și avioane. Urmează, în ordine ca importanță, utilizarea b. ca materie primă pentru petrochimie. O mică parte din b. fabricate în mod curent se folosesc în alte scopuri, și anume: ca solvent, pentru lămpi de mină sau camping, în scopuri farmaceutice și alte utilizări de mai mică importanță.

Benzina pentru motoare de autovehicule. **B.** pentru motoare cu aprindere prin scîntei folosite la autovehicule trebuie să îndeplinească anumite condiții de calitate. Principalele proprietăți de care depinde buna funcționare a motorului sînt volatilitatea și caracteristicile de ardere. În același timp, b. trebuie să posede stabilitate fizică și chimică și să nu fie corosivă față de metalele utilizate în construcția motoarelor. Volatilitatea b. are o mare influență asupra performanțelor motorului; astfel, b. trebuie să fie suficient de volatilă pen-

tru a asigura o pornire ușoară a motorului, o rapidă încălzire a acestuia și o vaporizare adecvată unei distribuții uniforme a vaporilor între cilindri. În același timp, b. nu trebuie să aibă o volatilitate prea mare, deoarece în acest caz la temperaturi mari se produc dopuri de vapori în sistemul de alimentare a motorului, oprindu-se funcționarea acestuia, iar pierderile prin evaporare din rezervor devin excesive. Efectele contradictorii ale volatilității sînt corectate într-o oarecare măsură prin utilizarea în perioada de iarnă a unor b. mai volatile decît cele pentru perioada de vară. Volatilitatea b. se măsoară prin presiunea de vapori și curba de distilare. Presiunea de vapori se determină experimental cu ajutorul unei aparaturi convenționale după metoda Reid, prin încălzirea benzinei la temperatura de 37,8°C într-un cilindru închis, cu spațiu de vapori de patru ori mai mare decît spațiul pentru lichid și măsurarea presiunii dezvoltate. B. pentru autovehicule au presiuni de vapori cuprinse între 500 000 și 800 000 N/m². În R.S. România sînt standardizate presiunile de vapori Reid de 560 000 N/m² pentru condiții de vară și 800 000 N/m² pentru condiții de iarnă (STAS 178—80). Curba de distilare se determină într-o aparatură standardizată prin încălzirea unui volum de 100 ml benzină, condensarea vaporilor formați și măsurarea temperaturii vaporilor pentru fiecare 10 ml de produs distilat; cu datele obținute se trasează o curbă care reprezintă variația temperaturii în funcție de cantitatea de b. distilată, exprimată în procente volum. Curba de distilare furnizează informații importante asupra influenței volatilității benzinei în performanțele motorului. Aprecierea acestei influențe se face după cîteva puncte ale curbei de distilare, și anume: temperatura de distilare pentru 10%, 50% și 90% din b. și temperatura finală de distilare; prin standarde, aceste puncte sînt prevăzute cu limite minime sau maxime, valorile limitelor fiind în funcție de sortul de b. De regulă, b. pentru autovehicule au o temperatură inițială de fierbere de cca 40°C și o temperatură finală de fierbere de maximum 205°C. Temperatura punctului de 10% reprezintă aptitudinea b. de pornire a motorului. Cu cît temperatura atmosferică și a motorului vor fi mai scăzute, cu atît această temperatură trebuie să fie mai mică. Temperatura t, la care se poate realiza o pornire ușoară a unui motor, în funcție de temperatura corespunzătoare la 10% volum distilat, t_{10}, se determină cu relația:

$$t_r = \frac{t_{10}}{1{,}25} - 60$$

în care temperaturile sînt exprimate în °C. Ușurința la pornirea motorului trebuie însă echilibrată cu pericolul formării de dopuri de vapori. Pentru evitarea formării de dopuri de vapori, temperatura la 10% distilat trebuie să satisfacă relația:

$$t_{10} < 0{,}5 t_{acr} + 46{,}5$$

Volatilitatea benzinei influențează semnificativ și perioada de încălzire a motorului — respectiv timpul necesar atingerii regimului normal de lucru. Perioada de încălzire este afectată în special de temperatura la 50% pe curba de distilare, care dacă este ridicată duce la creșterea duratei de încălzire și prin aceasta la creșterea consumului de combustibil și la accentuarea uzurii motorului. Temperatura punctului de 90% și a punctului final de fierbere influențează vaporizarea și arderea integrală a b. în cilindrii motorului. O b. cu valori ridicate ale acestor puncte nu se vaporizează integral, părțile lichide, nearse, diluează uleiul de ungere, ceea ce are ca efecte negative creșterea consumului de combustibil și de ulei, cît și gradul de uzură a motorului. Caracteristicile de ardere ale b. au o influență considerabilă asupra performanțelor motoarelor, în special asupra motoarelor moderne caracterizate prin rapoarte de compresie ridicate. Aceste motoare reclamă calități deosebite de ardere ale b. folosite, în special rezistență la detonație. Detonația se produce prin autoaprinderea și arderea cu viteză explozivă a amestecului benzină-aer din fața frontului de flacără provenit de la scînteia produsă de bujie. În aceste condiții, creșterea presiunii provocată de degajarea bruscă de căldură este atît de rapidă încît acționează în contratimp asupra pistonului, înainte cu acesta să ajungă la capătul cursei sale. Detonația are ca efect creșterea consumului de combustibil, scăderea puterii motorului și uzura excesivă a acestuia. Fenomenul de detonație se datorește oxidării hidrocarburilor cu formare de peroxizi. Tendința la detonație a benzinelor depinde de natura, de mărimea și de forma moleculelor conținute. Hidrocarburile parafinice ramificate și hidrocarburile aromatice prezintă tendință mică la detonație în timp ce hidrocarburile parafinice normale au tendința cea mai mare; naftenele ocupă o poziție intermediară; olefinele detonează mai puțin decît hidrocarburile saturate corespunzătoare. Într-o anumită serie de hidrocarburi, tendința la detonație crește cu mărimea moleculei. Tendința la detonație a b. se măsoară cu un motor special și este exprimată ca „cifră octanică", aceasta reprezentînd procentul de izooctan (2, 2, 4-trimetil-heptan) dintr-un amestec de izooctan și normal heptan, amestec ce manifestă în motor aceeași detonație ca și benzina studiată. Convențional, s-a atribuit izooctanului cifra octanică 100, iar normal heptanului cifra 0. Pentru benzinele de autovehicule se determină cifra octanică după două metode denumite „Research" și respectiv „Motor". Cifra octanică după metoda „Research", (notată CO/R), corespunde aproximativ situației funcționării motorului la turații mici, la circulația autovehiculelor prin localități. Cifra octanică după metoda „Motor" (CO/M) corespunde funcționării motorului la turații ridicate, la circulația autovehiculului pe șosele. Calitatea antidetonantă a b. se mai apreciază și după diferența dintre CO/R și CO/M, așa-numita „sensibilitate" a b. care caracterizează gradul în care tendința la detonație variază cu turația motorului; cu cît valoarea sensibilității este mai mică, cu atît b. are o comportare mai bună în motor. Sensibilitatea depinde de natura chimică a b., hidrocarburile parafinice avînd sensibilitate mică iar olefinele și aromaticele sensibilitate mare. Prepararea b. cu cifra octanică ridicată și sensibilitatea bună se realizează cu dificultate deoarece componenții majori de b. produși în rafinării — b. de cracare catalitică și cea de reformare catalitică — b. care au cifră octanică „Research" mare — de regulă peste 90 — au sensibilitate proastă (minimum 10). Cea mai bună sensibilitate o au alchilatele și izomerizatele (maximum 2) care, avînd și cifră octanică mare, sînt componente excelente pentru prepararea b. de înaltă calitate. O altă condiție pe care b. de motor trebuie să o îndeplinească este repartizarea cît mai uniformă a cifrei octanice de-a lungul curbei de distilație. Este deosebit de important în special ca părțile ușoare ale b. să nu aibă o cifră octanică inferioară b. totale; acest lucru ar aduce prejudicii funcționării motorului în momentele de accelerare bruscă, în care, ca urmare a răcirii amestecului aer-b., are loc o condensare a părților mai grele, motorul fiind alimentat deci cu un combustibil nepotrivit tocmai în situația cînd are nevoie de o cifră octanică maximă. Măsura în care o b. este satisfăcătoare din acest punct de vedere se face prin aprecierea factorului „delta R" (ΔR) care este egal cu diferența dintre cifra octanică „Research" a b. totale și cifra octanică a 75% distilat din b. respectivă. Se mai utilizează, de asemenea, în același scop și factorul ΔR_{100}, care este diferența între cifra octanică a b. totale și cifra octanică a distilatului pînă la temperatura de 100°C. Creșterea rezistenței la detonație a b., respectiv mărirea cifrei octanice a acestora se poate face prin adăugare de aditivi antidetonanți, cel mai răspîndit dintre aceștia fiind tetraetilplumbul care se adaogă în proporție de 0,15 pînă la maximum 0,6 grame de plumb la litrul de benzină. Acțiunea tetraetilplumbului se bazează pe inhibarea lanțului reacțiilor de oxidare premergătoare combustiei, care provoacă detonația. Efectul tetraetilplumbului asupra crește-

ții cifrei octanice — denumit „susceptibilitatea la etilare a benzinei" — este dependent de natura chimică a b. ce se additivează. Hidrocarburile parafinice sînt cele mai susceptibile, pe cînd olefinele și aromaticele prezintă susceptibilitatea cea mai mică. Eficacitatea tetraetilplumbului este mai mare pentru b. cu cifră octanică scăzută și ni crește proporțional cu cantitatea adăugată. În afară de tetraetilplumb, se mai folosește, pe scară destul de largă, tetrametilplumbul, care, deși are un preț de cost mai ridicat, prezintă avantajul unui punct de fierbere mai scăzut, prin aceasta realizîndu-se o distribuție mai uniformă în cilindrii motorului și un bun factor ΔR al b. Întrucît tetraetilul și tetrametilplumbul sînt substanțe foarte toxice, gazele de eșapament prezintă un grad ridicat de poluare; din acest motiv, cantitatea de plumb prezentă în b. este limitată prin legislație în majoritatea țărilor lumii, tendința fiind scăderea treptată a conținutului de plumb pînă la 0,15 g la litrul de b. Stabilitatea b. depinde de unii compuși nestabili — în principal hidrocarburi nesaturate — care în contact cu oxigenul din aer suferă reacții de oxidare și de polimerizare cu formare de gume — produse rășinoase care în stadiul inițial al formării sînt dizolvate în benzină, dar care pot precipita ca urmare a continuării transformărilor chimice. Apariția gumelor este rezultatul unor reacții în lanț, inițiate de formarea peroxizilor și catalizată de prezența metalelor, în particular de cupru. Funcționarea motoarelor poate fi deranjată de formarea gumelor prin depunerea acestora în sistemul de alimentare și producerea unor lacuri care strangulează sistemul de carburație. Stabilitatea b. se determină prin punerea acesteia în contact cu oxigenul la temperatura de 100°C și presiunea de $6{,}7 \cdot 10^5$ N/m². Se măsoară timpul pînă cînd presiunea începe să scadă ca urmare a consumării oxigenului prin reacțiile de oxidare a b. Acest timp se numește „perioadă de inducție"; experiența a arătat că o perioadă de inducție de minimum 240 minute este limita de la care benzina poate fi considerată cu o stabilitate satisfăcătoare. În standardele românești, perioada de inducție este stabilită — după calitatea b. — între 300 și 600 minute. Îmbunătățirea stabilității b. se face prin adăugarea unor aditivi antioxidanți, constituiți în principal din diamine aromatice sau alchil fenoli. B. nu trebuie să conțină produși corosivi care ar putea ataca metalele motorului și ale sistemului de transport și depozitare; de asemenea, nu trebuie să conțină substanțe care prin ardere produc compuși corosivi. Corosivitatea b. se datorește de obicei prezenței sulfului sau a compușilor cu sulf care prin ardere produc dioxid de sulf; combinarea acestuia cu vaporii de apă rezultați din combustie duce la formarea de acid sulfuros sau chiar sulfuric, ambii foarte corosivi pentru motoare. Printre compușii cu sulf cei mai nedoriți în b. se află hidrogenul sulfurat și mercaptanii, pentru îndepărtarea cărora b. este tratată în mod special, astfel încît concentrația acestora să fie redusă pînă la nivelul părților pe million.

Benzina pentru aviație. În aviație b. este folosită pentru motoarele cu piston, cu aprindere prin scînteie. Datorită faptului că motoarele cu piston ale avioanelor funcționează în condiții mult mai severe și mai variate decît motoarele autovehiculelor terestre, b. de aviație trebuie să îndeplinească condiții de calitate superioare, iar controlul la care este supusă este mult mai riguros față de cel pentru b. de autovehicule. În ceea ce privește compoziția chimică, b. de avion sînt compuse din izoparafine, naftene (cca 30%) și hidrocarburi aromatice (cca 10%). Parafinele normale și olefinele sînt nedorite, primele din cauza cifrei octanice mici, iar celelalte din cauza instabilității lor în cursul depozitării. Rezistența la detonație a b. de avion trebuie să fie mai mare decît a celor folosite pentru motoarele automobilelor, deoarece majoritatea motoarelor de avion sînt supraalimentate, fapt care favorizează detonația. Pe de altă parte, b. trebuie să fie antidetonantă pentru toate condițiile de funcționare ale motorului, în special la decolare cînd se cere motorului puterea maximă. Pentru aprecierea calității antidetonante a b. de avion a fost necesară elaborarea unei metode diferită de cea folosită pentru automobile, deoarece cele mai multe b. de avion depășesc cifra octanică de 100 — valoare limită pe scara de comparație a amestecurilor de izooctan/normal heptan. Astfel, pentru regimul de lucru cu supraalimentare se determină „cifra de performanță", care este raportul procentual dintre puterea ce poate fi furnizată de un motor supraalimentat lucrînd la limita producerii detonației cu b. studiată și puterea realizată în aceleași condiții cu izooctan sau o b. cu cifra octanică 100. Pentru aprecierea rezistenței la detonație în regim fără supraalimentare — corespunzătoare funcționării motorului în condiții de croazieră — se determină cifra octanică după o metodă similară metodei „Motor" aplicată b. pentru autovehicule. Prin urmare, rezistența la detonție a b. de avion se exprimă prin două cifre, prima fiind cifra octanică Motor, iar cea de a doua, cifra de performanță. Se fabrică uzual mai multe tipuri de b. (pentru diferite tipuri de motoare) cele mai obișnuite fiind următoarele: 91/98, 95/130, 100/130, 108/136, 115/145. Realizarea calităților antidetonante înalte se face prin folosirea unor componente înalt octanice la prepararea b. (izoparafine obținute prin alchilare) și prin adăugarea de tetraetilplumb; dat fiind pericolul de poluare mult mai redus, pentru b. de aviație se admit cantități de compuși cu plumb mai mari față de cazul b. pentru motoare de autovehicule. Pentru b. de avion, căldura de ardere este o caracteristică foarte importantă, fiind legată de cantitatea de combustibil ce trebuie încărcat la bord pentru efectuarea unei curse; de aceea, standardele prevăd o valoare minimă pentru căldura de ardere. În privința volatilității, problemele care se pun la b. de avion sînt aceleași ca la b. pentru motoare de autovehicule, dar de o mai mare importanță, întrucît b. de avion se poate afla la temperaturi cuprinse între +40°C (la sol) și −70°C (la altitudini mari). Pentru pornirea ușoară a motorului, cel puțin 10% din benzină trebuie să se evapore pînă la 70—80°C, iar pentru evitarea dopurilor de vapori, la aceeași temperatură nu trebuie să distile mai mult de 40%. Temperatura finală de fierbere este de max. 170°C. Presiunea de vapori a b. de avion este cuprinsă între $4 \cdot 10^3$ și $4{,}8\ 10^5$ N/m². Specificațiile de calitate prevăd, de asemenea, pentru b. de avion, și o temperatură maximă de început de cristalizare în scopul evitării pericolului înghețării sau apariției de cristale în cazul zborului avionului la înălțimi mari. Această temperatură este stabilită la maximum minus 60°C. B. de avion mai conțin ca aditivi, în afară de alchilplumb, inhibitori de oxidare pentru împiedicarea formării gumelor și substanțe colorante folosite ca o măsură suplimentară de siguranță pentru alimentarea avionului cu benzina de tipul corespunzător.

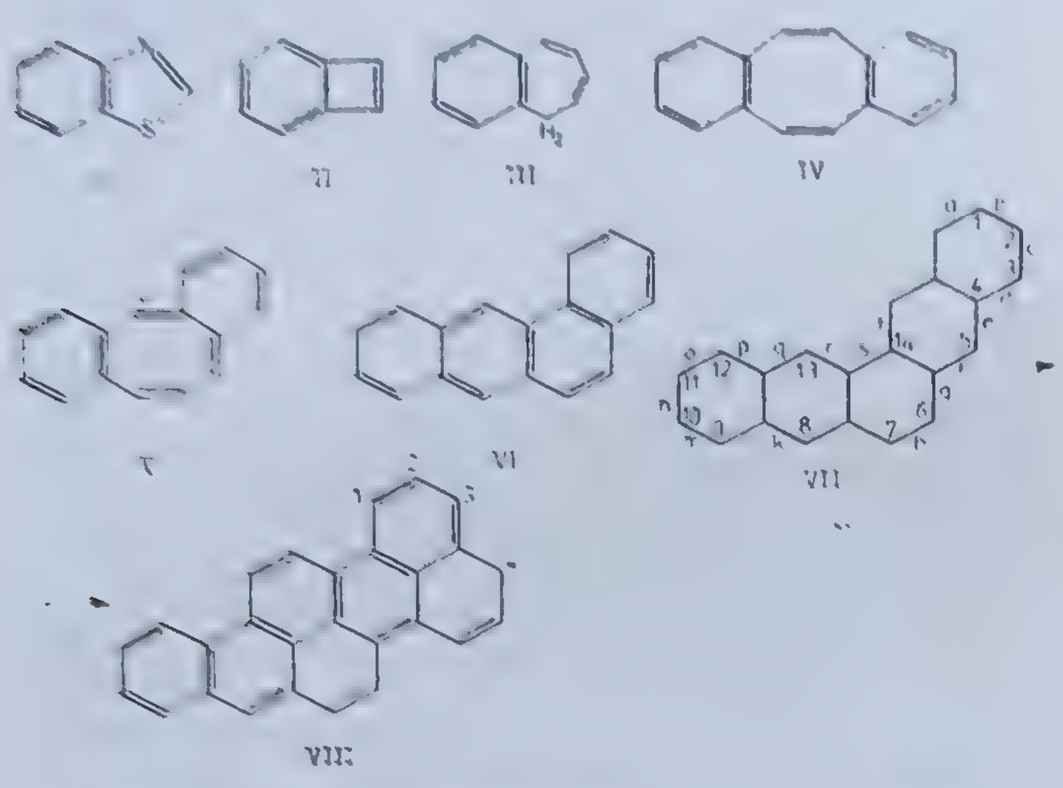
BENZO, prefix folosit pentru a indica condensarea unui inel benzenic cu alt sistem ciclic, de ex. benzotiazol (I). Dacă sistemul care se condensează cu inelul benzenic este un carbociclu cu *n* atomi, avînd numărul maxim de duble legături necumulate, el este denumit: ciclo (numeralul grecesc pentru *n*) enă, de ex. benzociclobutenă (II), 1*H*-benzocicloheptenă (III). Pentru a distinge între mai mulți izomeri posibili, sistemul ciclic component este numerotat după convențiile uzuale, iar laturile lui sînt desemnate prin literele *a* (latura dintre atomii 1 și 2), *b* (latura 2, 3) etc. Poziția condensării cu inelul benzenic (sau cu inelele benzenice) este indicată în paranteze drepte prin asemenea litere situate între prefixul benzo și numele sistemului, de ex. dibenzo[*a*,*e*]ciclooctenă (IV) și dibenzo[*a*,*d*]ciclooctenă (V).

Dacă numele sistemului începe cu o vocală, în loc de b. se poate folosi benz, de ex. benz[*a*]antracen (VI).

Pleciud de la pentafen (VII), se obține denumirea hidrocarburii VIII, ca 4*H*-dibenzo[*de*,*rst*]pentafen. Numerotarea produsului rezultat prin condensarea imaginară a componentelor se efectuează după regulile uzuale, fără a ține seama de numerotarea inițială a acestor componente.

În prezenta enciclopedie, sistemele benzo-condensate heterociclice, de ex. benzotiofen ori benzotiazol (I) etc., vor fi

disentate la sistemul heterociclic respectiv, adică pentru exemplele de mai sus la tiofen şi, respectiv, tiazol.



II III IV

V VI VII

VIII

BENZOFENONĂ, (difenilcetonă) Ph_2CO, cetonă aromatică, masă mol. 182,21; substanţă cristalizată cu miros aromatic slab, plăcut; p.t. 49°C (o formă metastabilă se topeşte la 26°C, altele mai puţin uzuale — la 45°C, respectiv 51°C); p.f. $_{760}$ 305°C, p.f.$_{12}$ 165°C; insolubilă în apă, moderat solubilă în solvenţi organici comuni.

Se obţine industrial prin reacţia Friedel-Crafts dintre tetraclorura de carbon şi benzen (liber de tiofen), în prezenţa clorurii de aluminiu anhidre:

$$2\,PhH + CCl_4 \xrightarrow{AlCl_3} Ph_2CCl_2 + 2\,HCl$$

la temperatura de 20—35°C. Masa de reacţie este apoi hidrolizată cu apă la fierbere,

$$Ph_2CCl_2 + H_2O \rightarrow Ph_2CO + 2HCl$$

iar produsul este distilat în vid, recristalizat dintr-un solvent, centrifugat şi uscat în vid.

Se mai poate obţine prin reacţia Friedel-Crafts dintre clorura de benzoil şi benzen, în prezenţa clorurii de aluminiu anhidre:

$$PhCOCl + PhH \xrightarrow{AlCl_3} Ph_2CO + HCl$$

sau dintre fosgen şi benzen, în prezenţa aceluiaşi catalizator:

$$2PhH + COCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} Ph_2CO + 2HCl$$

Se foloseşte ca intermediar pentru coloranţi şi medicamente, ca odorant în fabricarea săpunurilor etc.

V. şi *Cetone*.

BENZOIC, ACID~ (acid benzencarboxilic, acid fenilmetanoic), C_6H_5COOH, masa mol. 122,05, substanţă cristalizată sub formă de foiţe sau ace strălucitoare, p.t. 121,7°C, p.f. 249,2°C, sublimează, solubilitatea în apă 0,29% la 20°C şi 6,8% la 95°C; se recristalizează din apă; antrenabil cu vapori de apă. Solubilitatea la 25°C în diverşi solvenţi: alcool etilic absolut, 58,4%, eter etilic, 40,8%, cloroform, 15,02%, tetraclorură de carbon, 4,14%, acetonă, 55,6%, benzen, 12,17%, toluen, 10,6%, alcool metilic, 71,5%.

Este primul termen din seria acizilor monocarboxilici aromatici. Acidul benzoic se găseşte în stare naturală, fie ca atare, fie sub formă de esteri şi este foarte răspîndit în lumea vegetală. În răşina de benzoe ajunge pînă la 20%. S-a izolat prima dată din răşina de benzoe (*Styrax benzoin*) de unde derivă şi numele său. Blaise de Vigenère, medic şi iatrochimist, îl menţionează în 1618 ca medicament, fără să revendice paternitatea asupra compusului. Structura a fost determinată de Wöhler şi Liebig în 1832 şi de Mitscherlich în 1834. În 1840 era inclus în farmacopeea franceză. În 1843 s-au observat proprietăţile farmacologice ale benzoaţilor, iar după 1870 s-a generalizat utilizarea sării sale de sodiu ca antipiretic şi antiseptic al căilor urinare, cît şi la tratamentul tuberculozei, difteriei şi reumatismului. Benzoatul de sodiu era foarte bine tolerat în doze mari pînă la 25 g/zi.

În afară de izolarea acidului benzoic din răşina de benzoe cea de a doua sursă era acidul hipuric izolat din urina de cal. Acidul hipuric (*N*-benzoilglicina) era hidrolizat în mediu acid la acid benzoic şi glicină. Metoda s-a utilizat pînă în 1870, cînd a fost înlocuită prin metoda de decarboxilare a ftalatului de calciu la 300—350°C (acidul ftalic se izola din gudronul de cărbune). Procedeul cu ftalatul de calciu s-a folosit în perioada 1863—1890. În continuare s-a trecut la fabricarea acidului benzoic prin hidroliza feniltriclorometanului, reacţie descoperită în 1866. După 1920, s-au pus la punct metodele oxidative moderne. Acidul benzoic se formează şi prin reacţia Cannizzaro a benzaldehidei în prezenţă de hidroxizi alcalini ori prin oxidarea benzaldehidei cu aer în prezenţă de urme de fier sau prin expunere la lumină. Toţi monoalchilbenzenii prin oxidare cu agenţi oxidanţi uzuali se transformă în acid benzoic, atacul agentului oxidant făcîndu-se la atomul de carbon ataşat la nucleu. Acidul benzoic se poate obţine şi prin carbonatarea fenillitiului sau bromurii de fenilmagneziu. Metodele actuale de fabricare se bazează pe decarboxilarea acidului ftalic, fie în soluţie de anhidridă ftalică, cu catalizator de dicromat de sodiu şi cantităţi mici de oxid de nichel, la 220°C, cu randamente cantitative, ori în soluţie apoasă cu sulfat de cupru la 220°C sub presiune, fie în fază de vapori la 450°C pe oxid de zinc. Un al doilea grup de metode constă în oxidarea toluenului cu acid azotic în soluţie apoasă la 80—90°C sub presiune, cu aer în fază lichidă în prezenţă de acetaţi de cobalt şi mangan la 190°C şi 50 at, ori cu naftenat de cobalt la 100°C sau cu dicromat de sodiu în soluţie apoasă la 250—300°C. Acidul benzoic se încadrează foarte bine în reactivitatea generală a clasei funcţionale din care face parte. Este un acid cu o constantă de aciditate $K_a = 6{,}339 \times 10^{-5}$ ($pK_a = 4{,}2$) şi se comportă ca un acid monocarboxilic saturat. Prin încălzire la cca 370°C suferă o decarboxilare la benzen pur; viteza de reacţie este accelerată de pulberea de cupru (de 8 ori) sau de cadmiu (de 200 ori). Descoperirea tiofenului s-a bazat pe faptul că benzenul izolat din gudroane dădea o reacţie de culoare pe care benzenul obţinut prin decarboxilare n-o mai dădea; cercetînd cauza, Victor Meyer a dedus că în benzenul din gudroane se găsea un compus foarte asemănător, ca proprietăţi fizice şi chimice, ce dădea această culoare. Acidul benzoic se esterifică uşor prin încălzire cu exces de alcool în cataliză acidă. Benzoatul de fenil se obţine din acid şi fenol în prezenţă de oxiclorură de fosfor. Încălzirea acidului benzoic cu anhidridă acetică în prezenţa unor urme de acid polifosforic duce la anhidrida benzoică. Substituţia în nucleu se face în *meta* (nitrare, bromurare). Grupa carboxil dezactivează nucleul, micşorînd viteza reacţiilor de substituţie. În industrie, un procedeu modern şi economic de fabricare a fenolului pleacă de la acidul benzoic (obţinut din toluen, o hidrocarbură mai ieftină decît benzenul). Sarea cuprică a acidului benzoic suferă o decarboxilare cu formare de fenol şi de ioni cuproşi, care sînt apoi reoxidaţi cu aer la ioni cupric:

$$PhCOOH + 2CuCl_2 + H_2O \xrightarrow{180°C} PhOH + 2CuCl + 2HCl + CO_2$$

$$2HCl + 2CuCl + 2O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Însumînd, se obţine reacţia de bilanţ:

$$PhCOOH + 1/2O_2 \rightarrow PhOH + CO_2$$

Principala utilizare biologică a acidului benzoic în prezent este ca inhibitor al creşterii microorganismelor, deci ca agent

conservant pentru alimente, preparate farmaceutice şi articole cosmetice. Se mai utilizează în laboratoarele analitice şi de cercetare ca standard de aciditate, în termometrie şi calorimetrie.
V. şi *Acizi carboxilici*.

BENZOINĂ, $C_6H_5-CHOH-CO-C_6H_5$, masa mol. 212,24, cristale galbene, p.t. 133–137°C, p.f. 343–344°C, foarte puţin solubilă în apă fierbinte, puţin solubilă în alcool la cald şi în eter. În formă optic activă, $[\alpha]_D^{12}$ −117,5°, (−)-**b.** s-a sintetizat cu randamente mici din (−)-mandelamidă şi bromură de fenilmagneziu, dar se racemizează rapid în soluţie alcalină alcoolică prin tautomerizare la endiol. **B.** se obţine prin condensarea benzoinică a benzaldehidei catalizată specific de ioni cianură (Liebig, Wöhler, 1834).

$$PhCHO + CN^- \rightarrow Ph-\underset{\underset{O^-}{|}}{\overset{\overset{CN}{|}}{CH}} \rightarrow Ph-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CN}{|}}{C}}:^- \xrightarrow{+PhCHO}$$

$$Ph-\underset{\underset{O}{\diagdown H \diagup}}{\overset{\overset{CN}{|}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{C}}}-\underset{\underset{O^-}{|}}{CH}-Ph \xrightarrow{-CN^-} Ph-\underset{\underset{O}{\diagdown H \diagup}}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-Ph$$

La reducerea benzilului cu magneziu şi bromură de magneziu în eter anhidru se formează intermediar un endiolat de magneziu, care la hidroliză trece în **b.**:

$$PhCOCOPh \xrightarrow[MgBr_2]{Mg} [Ph-\underset{\underset{{}^-O\ \ O^-}{|\ \ |}}{C=C}-Ph]\ 2MgBr^+ \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow Ph-CHOH-CO-Ph \rightarrow Ph-CH(OH)=C(OH)-Ph$$

Reducerea benzilului la **b.** se poate efectua cu o gamă largă de agenţi reducători (clorură stanoasă, hidrosulfură de sodiu etc.).
Prin reacţia cu fenilhidrazina la rece se formează monofenilhidrazona; la cald, cu exces de reactant, se formează osazonă, o reacţie caracteristică compuşilor α-hidroxicarbonilici:

$$Ph-CHOH-CO-Ph \xrightarrow{+3PhNHNH_2}$$

$$PhNH-N=CPh-CPh=N-NHPh$$

La agitarea cu aer a unei soluţii alcaline alcoolice apoase de **b.** apare o coloraţie violetă, care dispare cînd oxidarea la benzil este totală. Culoarea se datorează unui radical-ion (anion semidionic):

$$Ph-CHOH-CO-Ph \xrightarrow[-2H_2O]{+2HO^-} Ph-\underset{\underset{{}^-O\ \ O^-}{|\ \ |}}{C=C}-Ph \rightarrow$$

stilbendiol dianion portocaliu

$$\rightarrow Ph-\underset{\underset{{}^-O\ \ O\cdot}{|\ \ |}}{C=C}-Ph \leftrightarrow Ph-\underset{\underset{{}^-O\ \ O}{|\ \ \|}}{\dot{C}-C}-Ph$$

radical-ion violet

Prin oxidare cu acid azotic concentrat la 90–95°C se formează benzil. Oxidarea se face şi cu sulfat de cupru în prezenţă de piridină la 95°C. Prin reducere cu amalgam de staniu şi acid clorhidric în alcool la fierbere se formează benzil fenil cetona (desoxibenzoina); cu amalgam de sodiu ori catalitic cu nichel Raney rezultă hidrobenzoină (1,2-difeniletilenglicol), iar cu amalgam de zinc şi acid clorhidric la 15°C se formează *trans*-stilben (1,2-difeniletenă):

$$Ph-CHOH-CO-Ph \xrightarrow{Sn(Hg)+HCl} PhCH_2COPh$$

$$Ph-CHOH-CO-Ph \xrightarrow{Na(Hg)} Ph-CHOH-CHOH-Ph$$

$$Ph-CHOH-CO-Ph \xrightarrow{Zn(Hg)+HCl} Ph-CH=CH-Ph$$

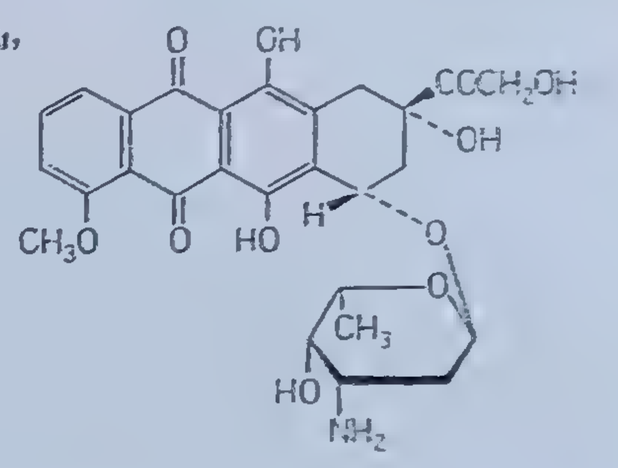
V. şi *Aciloine, Condensare benzoinică*

BENZONITRIL (cianură de fenil, cianobenzen) PhCN, nitrilul acidului benzoic, masă mol. 103,12; lichid cu miros de migdale amare, p.t. −13°C; p.f. 191–192°C, d_{15}^{15} 1,010, n_D^{20} 1,5289; puţin solubil în apă rece, parţial solubil în apă caldă (1%), solubil în alcool, eter.
Se obţine prin reacţie Sandmeyer din clorură de benzendiazoniu şi cianură cuproasă.

$$Ph-\overset{+}{N}\equiv NJCl^- + CuCN \rightarrow PhCN + N_2 + CuCl$$

Se foloseşte ca intermediar în sinteza de medicamente şi insecticide. Este un produs foarte toxic.
V. şi *Nitrili, Reacţie Sandmeyer*

BERBERINĂ, $C_{20}H_{18}NO_4$,



Este alcaloidul principal din *Berberis vulgaris*, dar a fost identificată şi în alte specii din familiile *Ranunculaceae*, *Berberidaceae*, *Papaveraceae*, *Rutaceae*, *Anonaceae* şi *Menispermaceae*.
Se prezintă ca o pulbere cristalină de culoare galbenă, p.t. 145°C.
Cristalizează din apă sau alcool diluat cu $6H_2O$, iar din cloroform cu 1 $CHCl_3$, formează săruri cristaline, colorate în galben, cu HCl, HI, HNO_3, H_2SO_4.
B. este utilizată ca tonic amar, antipiretic şi coleretic-colagog.

BERIL v. **BERILIU.**

BERILAŢI v. **BERILIU.**

BERILIU, Be, element chimic din grupa a II-a principală, Z 4, A 9,0122, structura stratului electronic exterior $2s^2$, prezintă starea de oxidare 2+, rar 1+. A fost descoperit de Vauquelin în 1798 în mineralul beril. În stare elementară (Be metalic) a fost preparat în 1828 de Wöhler şi Bussy, prin reducerea clorurii cu potasiu metalic. Energiile de ionizare succesivă $Be^0 \rightarrow Be^+ \rightarrow Be^{2+}$ sînt 9,32 şi 18,21 eV. Izotopul stabil este ^9Be şi a fost obţinut artificial izotopul radioactiv ^7Be ($t_{1/2}$ 53 d). Scoarţa terestră conţine 6×10^{-4}% în greutate. Este un element litofil, se concentrează în pegmatite granitice (0,01–0,08% Be). Se cunosc peste 40 minerale, dintre care cel mai important este *berilul*, $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, mineral cu singonie hexagonală, d 2,63–2,91, duritate 7,5–8, culoare verzuie sau albăstruie, piatră semipreţioasă, întîlnit în S.U.A., Columbia, Africa de Sud. În funcţie de culoare, transparenţă sau impurităţi se cunosc mai multe varietăţi de beril: beril veritabil, aquamarin, heliodor (beril galben), smaragd,

rosterit și vorobievit. Alte minerale de **b.** sînt *crisoberilul*, $BeAl_2O_4$, și *fenacitul*, $Be_2[SiO_4]$.

Obținere. Principala sursă este mineralul beril, din care se extrage prin topire cu oxid de calciu, urmată de tratare cu acid sulfuric: din soluție, după îndepărtarea impurităților, se precipită hidroxidul cu amoniac. În alt procedeu se topește mineralul beril cu $Na_2[SiF_6]$, iar fluoroberilații formați, $Na[BeF_3]$ și $Na_2[BeF_4]$, se extrag în soluție apoasă și se precipită cu alcalii hidroxidul de **b.** Prin calcinarea hidroxidului se obține oxidul, BeO, care se clorurează cu cărbune la $BeCl_2$, iar acesta se supune electrolizei în topitură cu clorură de sodiu, la 350°C. Se mai poate obține prin reducerea cu magneziu metalic a difluorurii BeF_2, care se prepară din oxid sau hidroxid, prin intermediul fluoroberilatului de amoniu, $(NH_4)_2[BeF_4]$.

Întrebuințări. **B.** se folosește în tehnica nucleară ca moderator și reflector de neutroni și ca sursă de neutroni, pe care îi degajă cînd este bombardat cu particule α, raze γ, sau deuteroni, ca urmare a următoarelor reacții nucleare: $^{9}Be(\alpha, n)^{12}C$, $^{9}Be(\gamma, n)^{8}Be$ și $^{9}Be(d, n)^{10}B$. Aliajele **b.** sînt rezistente la coroziune (comparabile cu cele mai bune oțeluri inoxidabile) și își găsesc diverse aplicații. Sînt importante mai ales aliajele de cupru (bronzuri de beriliu, conținînd pînă la 2,5% Be) cu adaos de Ni și Co (0,2—0,5%) care au mare duritate și rezistență la coroziune. În aliaje cu metale neferoase (de exemplu Mg), **b.** mărește rezistența la coroziune și oxidare. Aliajele **b.** se utilizează în construcția aeronautică și electrotehnică, pentru confecționarea ferestrelor transparente la raze X etc.

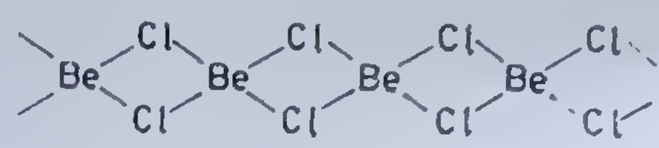
Proprietăți fizice și chimice. **B.** este un metal gri lucios, cu rețea hexagonală compactă $a = 2{,}285$, $c = 3{,}583$Å, raza atomică 1,13Å, raza ionică Be^{2+} 0,34 Å, d 1,8477 (la 25°C), p.t. 1 285°C, p.f. 2 970°C, căldura specifică 0,481 cal/g. grad (între 0 și 100°C), căldura de topire 2,8 kcal/atom-g, coeficient de dilatare liniară 13×10^{-6} (între 0 și 200°C). Conductibilitatea electrică reprezintă 40% din cea a cuprului. Este fragil la rece, ceea ce face dificilă prelucrarea **b.** Obiectele din **b.** metalic se confecționează prin presarea la cald (1 120—1 150°C) a pulberii, sau prin turnare în vid. Din cauza razei ionice mici, **b.** formează soluții solide cu puține metale și în domenii limitate de temperatură și compoziție. Metalul se acoperă la aer cu un strat protector de oxid, dar peste 800°C se transformă în oxid. Nu este atacat de apă la rece și la cald. Se dizolvă în acizi diluați, dar și în alcalii, manifestînd caracter amfoter. Nu se combină cu hidrogenul. La cald reacționează direct cu oxigenul, carbonul, clorul și sulful, formînd BeO, Be_2C, $BeCl_2$ și BeS. Cu azotul reacționează la 1 000°C formînd Be_3N_2.

Identificare și dozare analitică. **B.** aparține grupei analitice a aluminiului; precipită ca hidroxid prin tratarea soluțiilor sale cu sulfură de amoniu în mediu amoniacal. Mineralele **b.** se solubilizează prin topire alcalină și dizolvare în acid clorhidric; se separă de celelalte metale prin tratare cu EDTA în soluție amoniacală, cînd **b.** rămîne în precipitat. Se identifică pe cale spectrală sau prin culoarea roz pe care o dă cu curcumina. Se determină gravimetric ca BeO, iodometric prin precipitare cu arsenat, fotometric cu berilon sau chinalizarină, fluorimetric cu morin și chinalizarină.

Proprietăți toxicologice. **B.** metalic sub formă de pulbere și sărurile sau combinațiile sale volatile sînt foarte toxice, provocînd afecțiuni cutanate (dermatite), respiratorii și cardiace. Forma cronică a bolii poartă denumirea de berilioză. Concentrația maximă admisă este de 2 micrograme/metru cub de aer la o expunere de 8 ore.

Compuși. În combinațiile sale **b.** este divalent; compușii **b.** monovalenți sînt nestabili. Are tendința de a-și mări numărul de coordinare la 3 și 4, realizînd coordinări trigonale și tetraedrice într-o serie de combinații complexe; din același motiv mai multe combinații simple au structură de polimeri coordinativi.

— *Halogenurile* de **b.** sînt substanțe solide, solubile în apă. *Fluorura*, BeF_2, apare în mai multe forme polimorfe, analoage cu ale dioxidului de siliciu. Este un polimer coordinativ tridimensional, format din tetraedre BeF_4 unite prin punți Be—F—Be, de unde analogia cu SiO_2. Varietatea cu structură de tip cristobalit se formează prin descompunerea termică a $(NH_4)_2[BeF_4]$ și începe să se topească la 545°C. Din topitură cristalizează BeF_2 cu structură de tip cuarț, p.t. 590 ± 10°C. Formează ușor sticle prin răcirea topiturii. Prin încălzire cu fluorurile metalelor alcaline formează *fluoroberilați* complecși $M_3[BeF_5]$, $M_2[BeF_4]$, $M[BeF_3]$ și $M[Be_2F_5]$. *Clorura*, $BeCl_2$, de asemenea manifestă mai multe forme polimorfe, p.t. 440°C, p.f. 520°C, solubilitate în apă 65g la 100 g apă (la 0°C). Este higroscopică și hidrolizează ușor; formează doi cristalohidrați $BeCl_2 \cdot 2H_2O$ și $BeCl_2 \cdot 4H_2O$. Are structură de polimer coordinativ, cu beriliu coordinat tetraedric:



Este un acid Lewis puternic, formează aducți cu donorii de electroni, de exemplu $BeCl_2 \cdot O(C_2H_5)_2$, $BeCl_2 \cdot nNH_3$. Se obține încălzind BeO cu clor și cărbune la 800°C, sau cu vapori de CCl_4 la 700—800°C. Se cunosc și *bromura* $BeBr_2$ și *iodura* BeI_2.

— *Oxidul*, BeO, substanță cristalină albă, cu rețea hexagonală de tip würtzit, $a = 2{,}69$, $c = 4{,}37$ Å, d 3,025, p.t. 2 530°C, p.f. 4 120°C, se evaporă începînd de la 1 900°C. Insolubil în apă, solubil în acizi, dacă nu a fost în prealabil calcinat peste 440°C. Vaporii conțin molecule trimere Be_3O_3 cu structură ciclică. Nu se reduce cu hidrogen nici la cald. Se obține prin descompunerea termică a sărurilor de **b.**, mai ușor a carbonatului și nitratului. Se folosește ca material refractar pentru confecționarea obiectelor de ceramică specială și în construcția reactorilor nucleari ca moderator și reflector de neutroni.

— *Hidroxidul*, $Be(OH)_2$, precipită în mediu alcalin din sărurile de **b.**; are caracter amfoter: proaspăt preparat se dizolvă ușor în acizi diluați, formînd săruri, și în alcalii, formînd *berilați*, de exemplu K_2BeO_2. În soluție apoasă berilații conțin anionul $[Be(OH)_4]^{2-}$, care se descompune la evaporarea soluției. Hidroxidul de **b.** este greu solubil în apă, proprietate folosită pentru determinarea analitică a **b.** În soluții apoase slab alcaline, înainte de precipitarea hidroxidului, a fost identificat ionul $[Be_3(OH)_3]^{3+}$.

— *Săruri. Azotatul*, $Be(NO_3)_2$, formează un cristalohidrat $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, solubil în apă; soluția saturată conține 51,2% nitrat la 20°C. *Sulfatul* $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, cu rețea tetragonală $a = 8{,}02$, $c = 10{,}750$ Å, solubil în apă (saturat la 29,7% la 25°C). *Carbonatul bazic* are compoziție variabilă; se formează ca precipitat la tratarea sărurilor de **b.** cu carbonați alcalini.

Carboxilații bazici de **b.** (acetat, formiat etc.) au compoziția $Be_4O(RCOO)_6$, avînd o structură compusă dintr-un tetraedru Be_4 cu un atom de oxigen în centru și șase punți RCOO pe laturi.

— *Combinații complexe.* **B.** formează cu ușurință combinații complexe, în care este de obicei tetracoordinat, preferînd ca partener donor liganzii cu oxigen sau ionii de fluor. Astfel formează anionii $[BeF_4]^{2-}$, $[Be(CO_3)_2]^{2-}$, $[Be(SO_3)_2]^{2-}$ și $[Be(C_2O_4)_2]^{2-}$ în care este coordinat tetraedric, ca și în cationul $[Be(H_2O)_4]^{2+}$. Acetilacetonatul, $Be(acac)_2$, este un compus covalent volatil.

Fluoroberilații de tipul $M[Be_2F_5]$ sînt polimeri coordinativi cu structură în straturi, analoagă cu a silicaților de compoziție

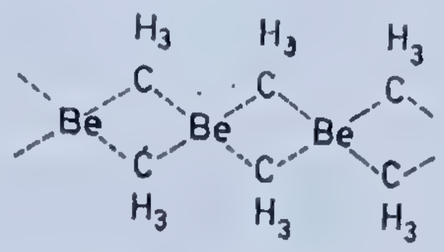
$M^{II}_2[Si_2O_5]$, iar $M[BeF_3]$ sînt polimeri cu structură liniară (catenară) analoagă cu a metasilicaților $M^{II}[SiO_3]$.

— *Combinații organometalice.* Derivații de dialchil- și diaril-beriliu se obțin prin tratarea $BeCl_2$ anhidre cu reactivi litiu-organici sau reactivi Grignard, sau prin reacția b. metalic cu dialchili de mercur :

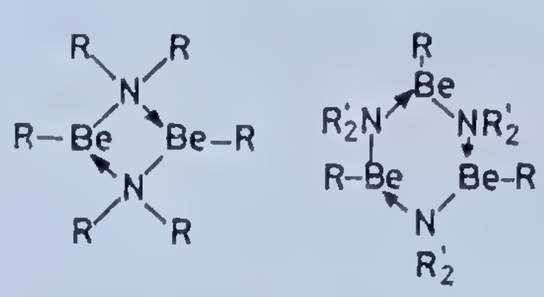
$$BeCl_2 + 2\ LiR \rightarrow BeR_2 + 2\ LiCl\ (R = CH_3, C_6H_5)$$

$$Be + Hg(CH_3)_2 \rightarrow Be(CH_3)_2 + Hg$$

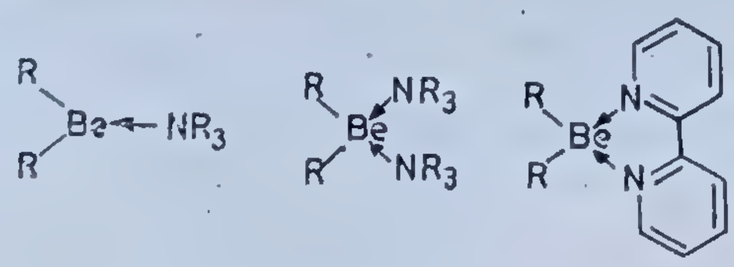
Derivații alchilici sînt lichide sau solide foarte reactive, autoinflamabile la aer, extrem de sensibile față de apă. *Dimetilberiliul* este un polimer liniar cu structură formată prin legături tricentrice bielectronice Be...CH_3...Be, beriliul fiind coordinat tetraedric :



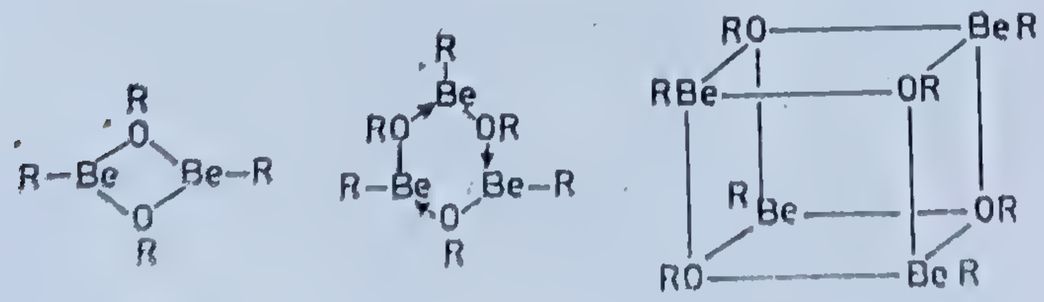
dar monomer cu structură liniară $H_3C-Be-CH_3$ în stare de vapori. Derivații alchilici superiori au grade de polimerizare mai reduse. Derivații BeR_2 reacționează ușor cu compușii care conțin hidrogen mobil, eliminînd o moleculă de hidrocarbură, cu formarea unor dimeri sau trimeri, de exemplu $[RBe-NR_2]_2$ ($R = C_6H_5$) și $[RBe-NR'_2]_3$ ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$).



Compușii beriliu-organici sînt acizi Lewis puternici și formează aducți cu aminele terțiare :



sau anioni cu trei sau patru legături Be—C, ca în $Li_2[Be(CH_3)_4]$ și $Li[Be(C_6H_5)_3]$. Alcoxiderivații beriliuorganici sînt tetrameri $[RBe-OR']_4$ cu structură de tip cuban, dar se cunosc și dimeri $[RBe-OR']_2$ și trimeri $[RBe-OR]_3$. Mercaptoderivații sînt de asemenea tetrameri $[RBe-SR']_4$.



Nesaturarea coordinativă a b. divalent, datorită prezenței a doi orbitali vacanți, are drept rezultat formarea de aducți, polimerizarea coordinativă sau expansiunea covalenței, după cum s-a văzut în exemplele citate.

Bibl.: Spacu, P., Stan, M., Gheorghiu, C., Brezeanu, M., *Tratat de chimie anorganică*, vol. III, Ed. Tehnică, București, 1978; Mareu, G., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1976; Haiduc, I., *Chimia compușilor metalorganici*, Editura Științifică, București, 1974; Cotton, F. A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1980.

BERKELIU, Bk, element din grupa actinoidelor. *Z* 97, *A* 247. Există în stările de oxidare 3+ și 4+, prima fiind cea mai stabilă și reprezentativă. În stare metalică, are p.t. 986°C, simetrie dublu hexagonală, *d* 13,25. Chimia lui este asemănătoare cu a celorlalte actinoide în special cu cea a terbiului. Reacționează superficial cu oxigenul din aer și cu vaporii de apă, se dizolvă în acizi minerali, iar cu mercurul formează amalgame, capacitatea aceasta fiind mai redusă ca la celelalte actinoide (III). În soluție apoasă se află în stare de oxidare (III) și (IV), cea din urmă fiind foarte stabilă. Oxidarea la starea de oxidare (IV) se face cu ajutorul unor oxidanți puternici, ca : $Cr_2O_7^{2-}$, BrO_2^- și BrO_3^- în mediu acid. În starea de oxidare (III) se comportă similar cu celelalte actinoide (III), fiind coprecipitat de $La(OH)_3$ și LaF_3. De asemenea, formează complecși cu ionii de Cl^-, SCN^-, chelați cu TTA și acizii carboxilici : citric, lactic, α-hidroxiizobutiric etc. În starea de oxidare (III), suferă autoreducere radiolitică, lent în soluții acide. Reducerea este rapidă în mediu de apă oxigenată. Formează ioni complecși cu ionii NO_2^-. A fost descoperit de G. T. Seaborg, S. G. Thomson și A. Ghiorso (1949) prin bombardarea americiului cu ioni de heliu. Cantități măsurabile s-au obținut abia în 1958. Numele i s-a dat în cinstea orașului Berkeley în care a fost descoperit, așa cum analogul său, terbiul, a primit numele după orașul Ytterby, unde a fost extras prima dată.

Combinații. **B.** formează trei oxizi : *monoxidul de* b. (BkO), *trioxidul de diberkeliu* (Bk_2O_3) și *dioxidul de* b. (BkO_2), acesta din urmă rezultînd prin calcinarea hidroxidului de b. *Trihalogenurile de* b. de tipul BkX_3, unde X = F, Cl, Br, se obțin prin tratarea Bk_2O_3 cu acid halogenat la cald (400—800°C). Triclorura, $BkCl_3$, este higroscopică și solubilă în apă. De la ea derivă ionul complex $[BkCl_2(H_2O)_6]^+$ și *clorocomplecși* $Cs_2[BkCl_6]$. Prin oxidarea BkF_3 cu fluor molecular la 500°C rezultă *tetrafluorura de* b., BkF_4.

Metode de obținere. A fost sintetizat pe cale artificială de către Seaborg, Thomson și Ghiorso prin iradierea ^{241}Am cu particule α de 35 MeV, conform reacției :

$$^{241}_{95}Am + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{243}_{97}Bk + 2{}^{1}_{0}n$$

Ulterior au fost sintetizați încă 8 izotopi ai săi. Izotopul cel mai ușor de obținut este ^{240}Bk($t_{1/2}$ 1a) :

$$^{244}Cm(n, \gamma)\,^{245}Cm\,(n, \gamma)\ldots{}^{249}Cm \xrightarrow{\beta^-} {}^{249}Bk$$

B. se mai poate obține și prin iradierea plutoniului cu neutroni termici în reactorul nuclear, cînd prin iradierea a 8g Pu timp de șase ani rezultă 0,23 μg ^{249}Bk. Dintre ceilalți izotopi se menționează ^{248}Bk(9a) și ^{247}Bk (1 380 a). Separarea Bk de Pu, Am, Cm și produșii de fisiune și în special de lantanoide se realizează prin metoda extracției și a schimbătorilor de ioni. *Extracția cu solvenți.* **B.** trivalent poate fi extras din soluții de azotați cu TBP 100%, dar în amestec cu elemente din seria Am-Es și a cîtorva lantanoide, separarea nu este efectivă din cauza coeficienților de repartiție care nu diferă mult de la unul la altul. Separări bune se obțin folosind Bk(IV). Ținta de Am iradiată se dizolvă în HNO_3 6*M* și apoi se adaugă amoniac. Precipitatul se dizolvă în HCl 3*M*, se reprecipită cu HF 3M și după o nouă redizolvare în HCl 6 *M* în prezență de acid boric pentru angajarea în complex a ionilor de fluor se repetă precipitarea cu amoniac. Hidroxizii rezultați se dizolvă în HNO_3 1 *M*, iar Bk se oxidează la treapta tetravalentă cu bismutat de sodiu, după care se extrage cu TBP. Din faza organică, b. este adus la Bk (III) prin reducerea cu hidrazină și extracție într-o soluție apoasă de HCl. Pentruse pararea de Pu, Am, Cm și cîteva lantanoide, b. se oxidează cu HNO_3 10 *M*

și se extrage cu acid-bis (2-etil-hexil)-*orto*-fosforic. **Bk** se separă de Ce prin extracție cu HCl 0,13 *M*. Tot cu HCl de diferite concentrații, el se separă de Am, Cm și Cf, extractantul fiind plasat pe o coloană de kieselgur. Printr-un mecanism similar, Bk^{4+} poate fi separat prin extracție în amine terțiare dizolvate în solvenți organici. În soluții de alchil-benzen ale diferitelor amine terțiare se extrage din soluții apoase cu aciditate 11 *M*; ordinea coeficienților de repartiție este:

$$Cf > Bk > Am \gg Cm$$

Extracția se face în aceeași ordine în cazul folosirii unui sistem similar cu cianat de tricapril-metil-amoniu.

Metode cu schimbători de ioni. Metodele cu schimbători de ioni sînt cele mai importante metode folosite la separarea **b.** și, în particular, metodele cu schimbători de ioni cationiți. Pentru eluare se folosesc soluții de citrat, lactat, glicolat și tartrat, care se combină, cu coprecipitarea elementului, ca fluorură sau hidroxid. De exemplu, după iradierea țintei, se adaugă LaF_3 ca purtător, iar **b.** antrenat, după dizolvare, se separă de Am și Y pe rășină Dowex-50. Eluarea se face cu azotat de amoniu la 85°C și *p*H = 3,5 stabilit cu acid citric, cînd separarea este selectivă, în ordinea: Bk-Am. Pot fi folosite cu succes și eluțiile cu HCl conc. și cu tiocianat de amoniu. Un interes deosebit îl prezintă metoda eluării selective de restul actinoidelor cu hidroxiizobutirat de amoniu 0,4 *M* la *p*H 4,2—4,8. O metodă mai reușită folosește ca eluant de pe o coloană schimbătoare de ioni Dowex-50 EDTA prin formarea complexului Bk(EDTA). Alte metode au fost puțin dezvoltate în legătură cu separarea **b.**

Bibl.: Bunuș, F., *Actinidele și aplicațiile lor*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1981; Marcu, Gh., *Chimia elementelor radioactive*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971.

BERNOULLI, ECUAȚIA LUI ~, relație ce exprimă principiul conservării energiei (principiul I termodinamic) între două puncte arbitrare aflate pe un traseu de curgere. Pentru

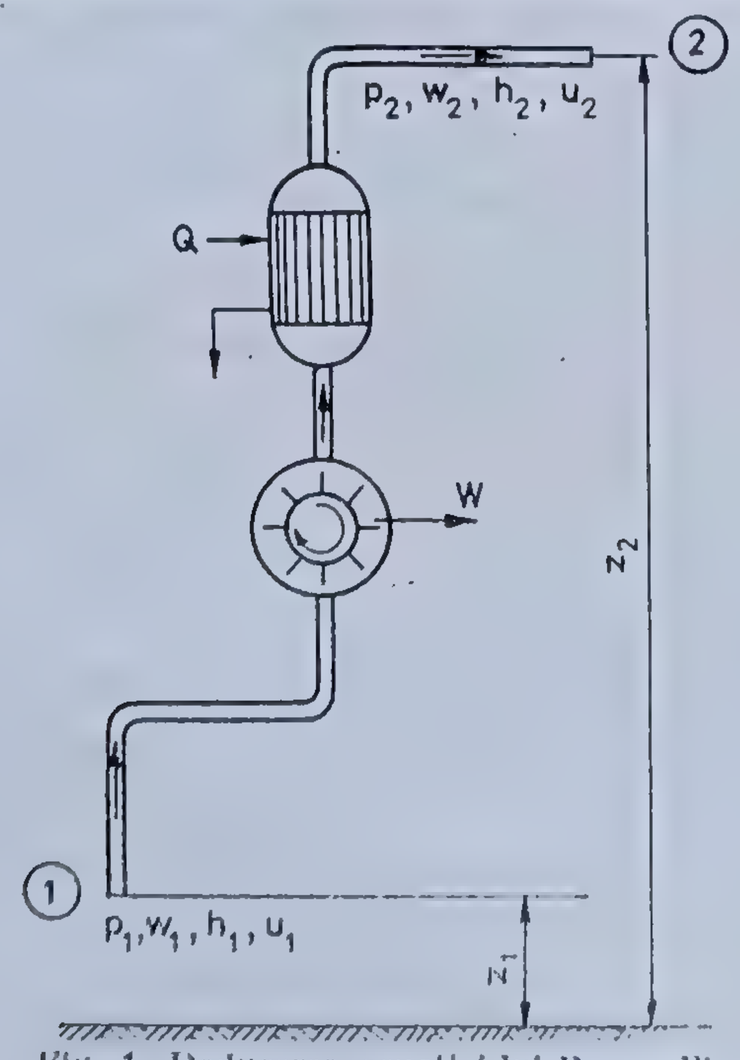


Fig. 1. Deducerea ecuației lui Bernoulli.

notațiile din figura 1, ecuația de bilanț energetic este, pentru unitatea de masă de fluid:

$$g(z_1 - z_2) + \frac{1}{2}(w_1^2 - w_2^2) + (u_1 - u_2) + (p_1v_1 - p_2v_2) + Q + W = 0 \quad (1)$$

unde: g — accelerația gravitațională, m/s²; z — cota punctului de bilanț, m; w — viteza fluidului m/s; u — energia internă a fluidului, J/kg; p — presiunea totală N/m²; v — volumul specific al fluidului; Q — căldura intrată în sistem, J/kg; W — lucrul mecanic rezultat din sistem, J/kg; indicii 1, 2 se referă la punctele de bilanț. Forme alternative ale ecuației se obțin scriind:

$$u_1 - u_2 = -(\Delta u)_1^2 = -\left(Q' - \int_1^2 p\,dv\right) \quad (2)$$

unde $Q' = Q + F$

și de asemenea: $p_1v_1 - p_2v_2 = -\left[\int_1^2 p dv + \int_1^2 v\,dp\right]$.

Rezultă pentru ecuația lui Bernoulli forma:

$$g(z_1 - z_2) + \frac{1}{2}(w_1^2 - w_2^2) + \int_2^1 v\,dp + W - F = 0 \quad (3)$$

F — energia rezultată din frecările ce însoțesc curgerea. Introducînd entalpia, $h = u + pv$, rezultă pentru ecuația lui Bernoulli forma alternativă:

$$g(z_1 - z_2) + \frac{1}{2}(w_1^2 - w_2^2) + h_1 - h_2 + Q + W = 0 \quad (4)$$

De subliniat distincția fundamentală între căderea de presiune datorită transformării energiei de presiune a fluidului în altă formă de energie și pierderile datorite frecării (termenul $F = \Delta p/\rho$) care reprezintă o scădere netă a energiei disponibile a fluidului, prin cedarea ei ireversibil mediului. În mod obișnuit, F se evaluează cu formula lui Fanning pentru curgeri în conducte:

$$F = \frac{\Delta p}{\rho} = \lambda \frac{l}{d} \frac{w^2}{2} \quad (5)$$

sau pentru curgeri prin obstacole hidrodinamice:

$$F = \xi \frac{w^2}{2} \quad (6)$$

în care: ρ — densitatea fluidului, kg · m³; λ — coeficient de frecare, adimensional; l — lungimea conductei, m; d — diametrul conductei, m; w — viteza fluidului, m/s; ξ — coeficient de rezistență hidrodinamică. Tabelul 1 conține ipotezele simplificatoare și formele particulare ale ecuației lui Bernoulli, pentru diferite cazuri de interes practic.

NOTAȚII:

g — accelerația gravitațională;
z — cota punctului de măsură;
w — viteza fluidului;
u — energia internă a fluidului;
p — presiunea fluidului;
v — volumul specific al fluidului;
h — entalpia;
Q — energia calorică primită de sistem;
Q' — energia calorică ce mărește energia internă;
F — energia rezultată din frecări;
W — lucrul mecanic efectuat de sistem;
l — lungimea traseului;
G_m — debitul masic de fluid;
A — aria secțiunii de curgere;
n — exponentul politrop;
$\varkappa$ — exponentul adiabatic;
λ — coeficientul de frecare;
d — diametrul conductei;
c_p — căldura specifică la presiune constantă;
c_v — căldura specifică la volum constant;
s — entropia;
T — temperatura absolută.

Tabelul 1

Ecuația lui Bernoulli și cîteva simplificări posibile

Domeniu de aplicabilitate	Simplificări, notații	Forma ecuației lui Bernoulli
Forma generală		$g(z_1 - z_2) + \frac{1}{2}(w_1^2 - w_2^2) + u_1 - u_2 + p_1v_1 - p_2v_2 + Q + W = 0$
	$h = u + pv$	$g(z_1 - z_2) + \frac{1}{2}(w_1^2 - w_2^2) + h_1 - h_2 + Q + W = 0$
	$u_1 - u_2 = Q' + p\,\mathrm{d}v$ $Q' = Q + F$ $p_1v_1 - p_2v_2 =$ $= -\left[\int_1^2 p\,\mathrm{d}v + \int_1^2 v\,\mathrm{d}p\right]$	$g(z_1 - z_2) + \frac{1}{2}(w_1^2 - w_2^2) + \int_2^1 v\,\mathrm{d}p + W - F = 0$
Curgerea izotermă a unui lichid	$v = \text{constant}$ $v = 1/\rho$	$g(z_1 - z_2) + \frac{1}{2}(w_1^2 - w_2^2) + \frac{1}{\rho}(p_1 - p_2) + W - F = 0$
Curgerea izotermă a lichidelor; ecuație aplicabilă în orice punct al lichidului (ecuație de continuitate)	$W = F = 0$	$gz + \frac{1}{2}w^2 + pv = \textit{constant}$
Curgerea izotermă a lichidelor printr-un orificiu al peretelui vasului	$w_1 = 0\,;\ w_2 = w$	$z_1 - z_2 = \frac{w^2}{2g} + \frac{F}{g}$
Curgerea izotermă a lichidelor ideale printr-un orificiu al peretelui vasului (ecuația lui Torricelli)	$w_1 = 0\,;\ w_2 = w\,;$ $F = 0\,;\ C = \sqrt{2g}$	$w = C\sqrt{(z_1 - z_2)}$
Curgerea prin canale deschise de pantă k	$Q = W = 0$ $p = w = \textit{constant}$	$z_1 - z_2 = \frac{F}{g} = kl\,;\quad k = \frac{F}{gl}$
Expandarea liberă a gazelor (destindere izentalpică)		$u_1 + p_1v_1 = u_2 + p_2v_2 = \textit{constant}$
Ecuația generală de curgere a fluidelor compresibile	$w = \frac{G_m v}{A}$ $F = \frac{\lambda l}{2}\frac{w^2}{d}$	$\left(\frac{G_m}{A}\right)^2 \ln\frac{v_2}{v_1} + \int_1^2 \frac{\mathrm{d}p}{v} + \lambda\frac{l}{2d}\left(\frac{G_m}{A}\right)^2 = 0$
Curgerea izotermă a fluidelor compresibile	$pv = \textit{constant}$	$\left(\frac{G_m}{A}\right)^2 \ln\frac{p_1}{p_2} + \frac{p_2^2 - p_1^2}{2p_1v_1} + \lambda\frac{l}{2d}\left(\frac{G_m}{A}\right)^2 = 0$
Curgere politropă n, exponent politrop	$p_1v_1^n = p_2v_2^n$	$\frac{1}{n}\left(\frac{G_m}{A}\right)^2 \ln\frac{p_1}{p_2} + \frac{n}{n+1}\frac{p_1}{v_1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n+1}{n}} - 1\right] + \lambda\frac{l}{2d}\left(\frac{G_m}{A}\right)^2 = 0$
Curgere adiabatică $\varkappa$, exponent adiabat		ecuație identică celei de mai sus dar $n \to \varkappa$
Curgerea gazelor neideale		ecuația generală în care $h_1 - h_2$ se obține din diagrame (h, s) sau (T, s)

BESSEL, ECUAȚIA ȘI FUNCȚIILE LUI ~,

$$x^2\frac{d^2y}{dx^2}+(1-2\alpha)x\frac{dy}{dx}+[\beta^2\gamma^2x^{2\gamma}+(\alpha^2-p^2\gamma^2)]y=0\,; \quad (1)$$

unde soluțiile sînt:

$$y=Ax^{\alpha}J_p(\beta x^{\gamma})+Bx^{\alpha}Y_p(\beta x^{\gamma}),\quad p\in Z\,; \quad (2)$$

$$y=Ax^{\alpha}J_p(\beta x^{\gamma})+Bx^{\alpha}J_{-p}(\beta x^{\gamma}),\quad p\notin Z\,; \quad (3)$$

și:

$$J_p(x)=\left(\frac{x}{2}\right)^p\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k(x/2)^{2k}}{k!\,\Gamma(k+p+1)}\,; \quad (4)$$

$$Y_p(x)=\frac{2}{\pi}\left\{\left(\ln\frac{x}{2}+\gamma\right)J_p(x)-\frac{1}{2}\sum_{k=0}^{p-1}\frac{(p-k-1)!\,(x/2)^{2k-p}}{k!}+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}\sum_{k=0}^{\infty}(-1)^{k+1}[\Phi(k)+\Phi(k+p)]\frac{(x/2)^{2k+p}}{k!\,(p+k)!}\right\}\,; \quad (5)$$

$$\Phi(k)=\sum_{m=1}^{k}\frac{1}{m},\quad k\geqslant 1\,; \quad (6)$$

$$\Phi(0)=0 \quad (7)$$

$$\Gamma(n)=\int_0^{\infty}x^{-1}e^{n-x}\,dx,\quad n>0\,; \quad (8)$$

$$\Gamma(n)=\frac{1}{n}\Gamma(n+1),\quad n<0,\ n\notin Z\,; \quad (9)$$

$\gamma=0{,}5772157\ldots$ este constanta lui Euler.
Seriile sînt convergente pentru orice x. Funcția $J_p(x)$ este funcția Bessel de prima speță, de ordinul p, iar $Y_p(x)$ este funcția Bessel de speța a 2-a și de ordinul p. Multe modele matematice diferențiale din transferul termic sau de masă se rezolvă folosind funcțiile Bessel. Astfel, fluxul termic printr-un solid este dedus pentru unele geometrii din ecuația diferențială:

$$x^2\frac{d^2y}{dx^2}+x\frac{dy}{dx}-\alpha xy=0, \quad (10)$$

unde y este o temperatură adimensională, α conține proprietăți fizice ale sistemului, iar x este o distanță. Ecuația este de tip Bessel cu:

$$\gamma=\frac{1}{2}\,;\ \beta^2=-4\alpha\,;\ \alpha=0\,;\ p=0 \quad (11)$$

soluția va fi:

$$y=AJ_0(2\alpha i\sqrt{x})+BY_0(2\alpha i\sqrt{x}) \quad (12)$$

BET, TEORIA ~, teorie care explică calitativ și în anumite cazuri cantitativ fenomenele macroscopice ce însoțesc adsorbția (Brunauer, Emmet, Teller, 1938). Pentru diferite sisteme gaz-solid, formele posibile ale izotermelor de adsorbție sînt redate în figura 1. În timp ce izoterma de tipul I este bine aproximată de relația lui Langmuir (*v. Adsorbție*), curbura diferită a celorlalte izoterme și îndeosebi prezența punctelor de inflexiune pe aceste curbe indică modificări în mecanismele procesului care nu mai respectă ipotezele lui Langmuir. Ipotezele dezvoltate de Brunauer, Emmet și Teller sînt: 1) strat adsorbit multimolecular, fiecare strat supunîndu-se teoriei Langmuir; 2) căldura de adsorbție este aceeași pentru fiecare strat adsorbit în parte, cu excepția căldurii de adsorbție pentru primul strat. Ecuația BET este:

$$\frac{p}{v(p_s-p)}=\frac{1}{v_mc}+\frac{(c-1)p}{v_m\,c\,p_s} \quad (1)$$

unde: p — presiunea de echilibru; v — volumul de gaz adsorbit; v_m — volumul de gaz necesar pentru acoperirea întregii suprafețe a solidului cu un strat unimolecular adsorbit;

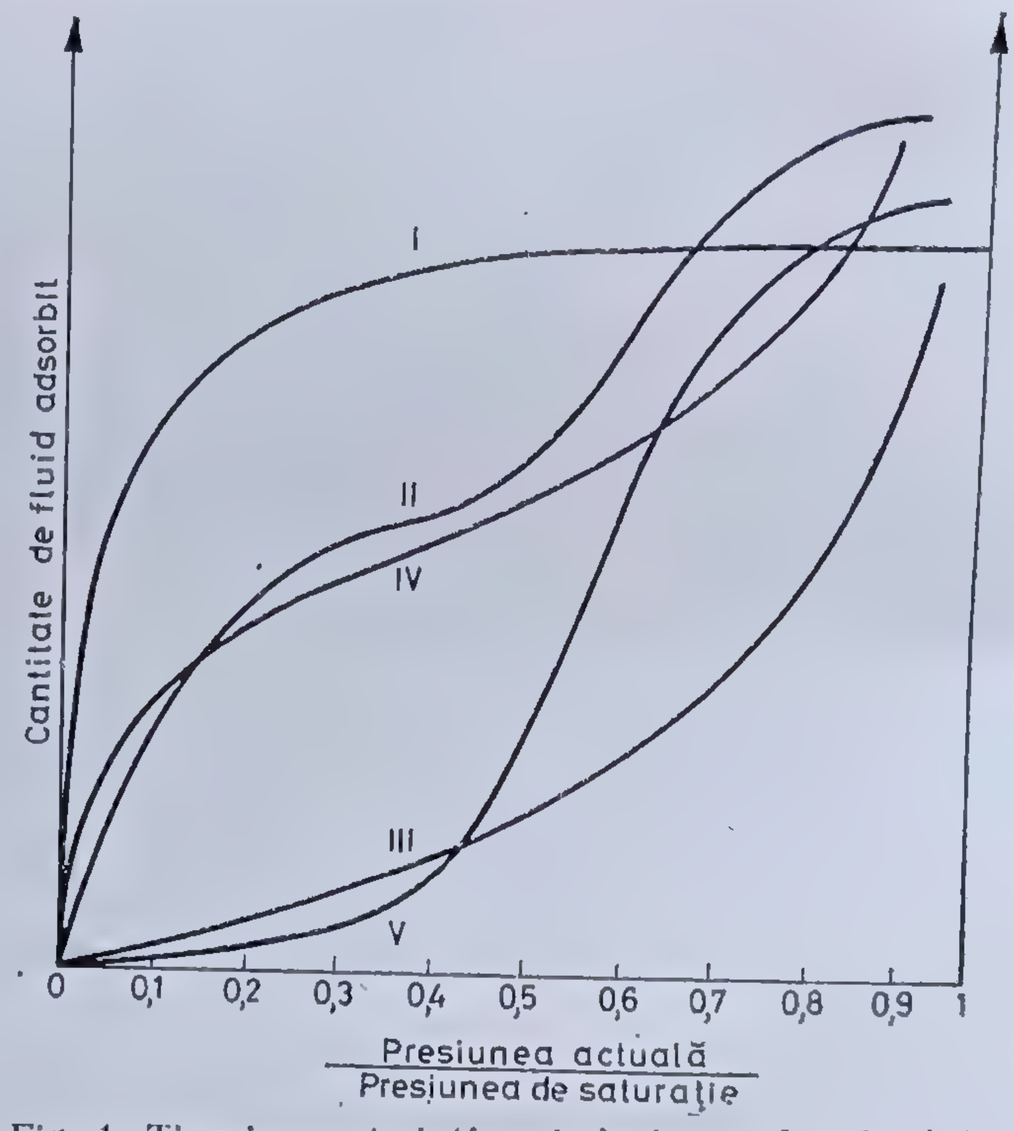


Fig. 1. Tipuri caracteristice de izoterme de adsorbție.

p_s — presiunea de saturație a vaporilor; c — factor depinzînd numai de temperatură. Evaluarea constantei c permite calculul căldurii medii de adsorbție a primului strat. Ecuația BET în forma scrisă se aplică în domeniul:

$$0{,}05\leqslant x\leqslant 0{,}35,\ \text{unde}\ x=p/p_s.$$

Ea a fost dedusă considerînd posibilitatea adsorbției unui număr infinit de straturi pe suprafața solidului.

Pentru un număr finit de straturi, ecuația devine:

$$\frac{v}{v_m}=\frac{cx}{1-x}\cdot\frac{1-(n+1)x^n+nx^{n+1}}{1+(c-1)x-cx^{n+1}} \quad (2)$$

Ecuația dă rezultate bune pe un domeniu mai larg de presiuni relative x. Modificări semi-empirice ale ultimei relații (Pickett, Anderson și alții) extind și mai mult domeniul de aplicabilitate. Izoterme de tipul III sînt bine aproximate de ecuația (1) în care $c\leqslant 2$. Izotermele IV și V ating saturarea înainte ca presiunea să atingă p_s, fenomen datorit probabil condensării capilare. Principalul cîștig al teoriei BET este însă definirea așa-numitei arii BET, aria totală a solidului care participă la adsorbție, deci implicată în adsorbția fizică. Deoarece adsorbția, și anume adsorbția chimică, este fenomenul care condiționează nemijlocit desfășurarea catalizei eterogene este importantă cunoașterea acelei fracțiuni din aria BET care participă la cataliză. Deși nu furnizează un instrument pentru deducerea acestui parametru, aria BET dă o informație importantă despre solid și permite compararea catalizatorilor.

Determinarea experimentală a ariei BET se face cu un aparat de tipul celui schițat în figura 2. Instalația este mai întîi calibrată cu gaz inert (He), apoi vidată și proba de solid

supusă analizei este „antrenată", adică se elimină din solid o cantitate cît mai mare din gazul adsorbit fizic sau chimic prin simplul contact solid-gaz. Eliminarea gazelor adsorbite din probă este esențială pentru corectitudinea determinării ariei BET și se efectuează prin metode fizice sau chimice, îndepărtarea îndelungată a solidului provocînd desorbția, dar

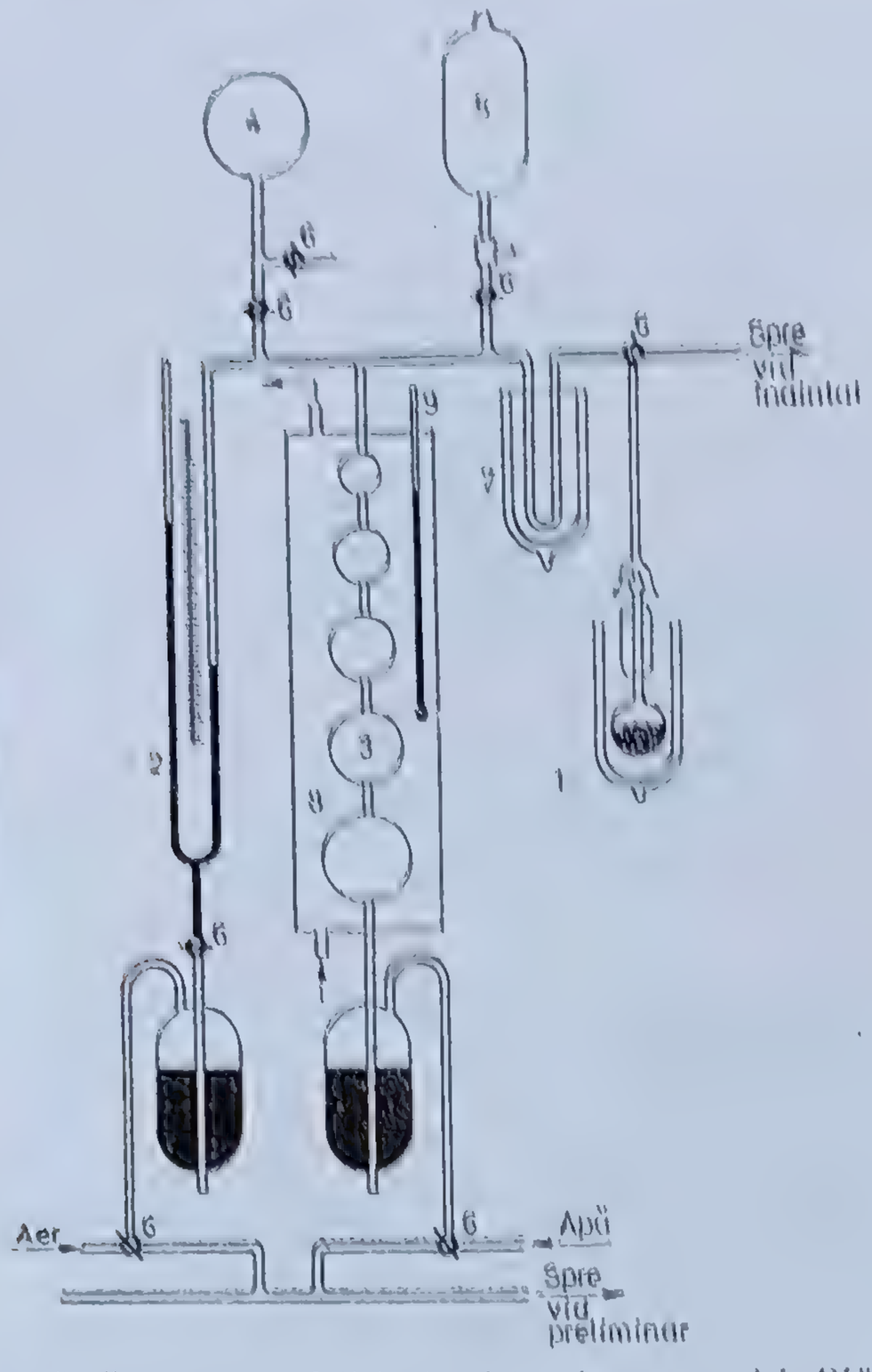


Fig. 2. Schema instalației de determinare a ariei BET.
1 Balon cu proba de solid.
2 Manometru.
3 Biuretă calibrată.
4 Balon cu azot.
5 Balon cu heliu.
6 Robinete.
7 Trapă de reținere.
8 Bazin termostatat.
9 Termometre.

temperaturi ridicate pot altera structura suprafeței solidului și deci rezultatul analizei. Se recurge la încălzire moderată și la vidare repetată a instalației. Instalația este termostatată (−195,8 ± 0,005°C). Se determină apoi, treptat la adsorbția azotului de către proba de solid degazată, valorile lui p și v din relația (1). Devine posibil calculul lui v_m. Folosind relația :

$$S = 4{,}35 \times 10^4 \times v_m \ [\text{cm}^2/\text{g solid}] \qquad (3)$$

se află S, aria BET.
Reducerea erorilor de măsurare, mari pentru materiale solide cu pori mici, se face folosind gaze cu presiuni de vapori mai mici (kripton). Alte variante de instalații folosesc adsorbția aerului. În tabelul I de la articolul *Adsorbanți* se dau valorile ariei BET pentru diferite materiale.

BETAINE, săruri interne de trimetilamoniu ale aminoacizilor, ($^-OOC-CHR-{}^+NMe_3$). Pot fi considerate ca produși de deshidratare ai hidroxizilor de amoniu cuaternari ai aminoacizilor. Termenul betaină (simplă, cu R = H) se referă la derivatul de trimetilamoniu al glicinei și a fost atribuit deoarece compusul se găsește în sfeclă (*Beta vulgaris*). B. se formează prin oxidarea grupei amino a aminoacizilor cu iodură sau sulfat de metil în prezență de hidroxizi alcalini. Betaina (R = H) se poate prepara și prin reacția acidului monocloracetic cu trimetilamină :

$$HOOC-CH_2Cl + NMe_3 \rightarrow HOOC-CH_2-{}^+NMe_3Cl^- \xrightarrow[-NaCl,\ -H_2O]{NaOH} {}^-OOC-CH_2-{}^+NMe_3$$

B. sînt substanțe solide, cu temperaturi de topire sau de descompunere ridicate, neutre, ușor solubile în apă. B. se găsesc răspîndite în plante și animale. Betaina glicinei se găsește în sfeclă și în multe alte plante, hercinina (betaina histidinei) se găsește în ciuperci, hipuforina (betaina triptofanului) în plante exotice, stahidrina (betaina prolinei, care are doar doi metili) în iarba de rîuri și în stinjenei, miochinina (betaina ornitinei) în mușchi. Betaina acidului γ-aminobutiric, provenind probabil prin decarboxilarea betainei acidului glutamic, se găsește în carnea putrezită și este o otravă puternică, cu efecte asemănătoare alcaloidului curara, provocînd paralizia mușchilor motori.
Prin încălzirea betainei glicinei se formează *N,N*-dimetilglicinat de metil. Reacția este reversibilă ; la 200°C, esterul se transformă din nou în betaină.
B. β-aminoacizilor dau o reacție de tipul degradării Hofmann a hidroxizilor de amoniu cuaternari și formează acidul nesaturat și amina terțiară :

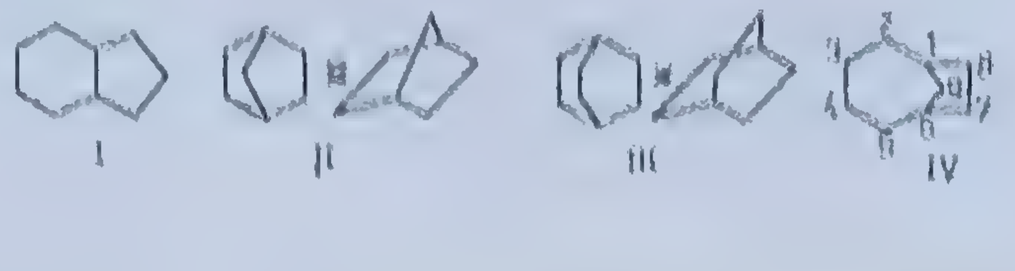
$$Me_3N^+-CH_2-CH_2-COO^- \rightarrow CH_2=CH-COOH + Me_3N$$

B. γ-aminoacizilor se comportă similar, dar formează lactonele corespunzătoare :

V. și *Aminoacizi*.

BICARBONAȚI v. HIDROGENOCARBONAȚI.

BICICLO, prefix folosit în denumirea compușilor ciclici formați din două cicluri având doi atomi comuni. Nomenclatura acestor compuși (conf. propunerii lui A. von Bayer) se realizează prin intercalarea între cuvintele „biciclo" și numele hidrocarburii saturate respective, a numărului de atomi de carbon ai fiecărei „punți" prin care sînt legați cei doi atomi de carbon comuni, considerați „capete de punte". Aceste numere, înșirate în ordine descrescătoare și despărțite prin puncte, sînt plasate între paranteze pătrate. Ex : Hidrindan → → B.[4.3.0]nonan (I), Norbornan → B.[2.2.1]heptan (II), B.[2.2.2]octan (III), B.[4.2.1]nonan (IV). Numerotarea pozițiilor în astfel de compuși se face începînd cu un atom cap de punte



și parcurgînd toate cele trei punți în ordinea descrescîndă a acestora (v. IV).
La hidrocarburile saturate, în conformitate cu teoria grafurilor, numărul de cicluri (numărul ciclomatic) este $\mu = l - a + 1$, unde l este numărul legăturilor C—C, iar a este numărul atomilor de carbon. Acest număr se mai poate defini și ca numărul minim de tăieturi ale legăturilor C—C ce conduc la un compus aciclic.

BICROMAȚI v. **DICROMAȚI.**

BIFAZIC v. **CURGERE.**

BIFENIL (difenil), Ph_2, hidrocarbură aromatică cu două nuclee benzenice legate între ele, masă mol. 154,20; cristale incolore cu miros aromatic caracteristic, p.t. 70,5—71°C, p.f. 251—255°C; d 1,041; n_D^{77} 1,588; insolubil în apă, solubil în alcool și eter. Energie de conjugare 71 kcal/mol.
Se poate obține prin trecerea vaporilor de benzen prin tuburi încălzite la 700°C:

$$2PhH \xrightarrow{700^\circ} Ph_2 + H_2$$

sau prin încălzirea iodobenzenului cu cupru fin divizat, la 230°C (reacție Ullmann):

$$PhI + 2Cu + IPh \dashrightarrow Ph_2 + 2CuI$$

La noi în țară, în instalațiile de obținere a benzenului prin desalchilarea catalitică a toluenului format prin reformarea fracțiilor petroliere, apar ca produse secundare („reciclu") produși superiori, printre care și **b.** în proporție de aprox. 3%. Din acest „reciclu" se izolează **b.** prin rectificare la presiune redusă. El se folosește ulterior pentru obținerea unor produși cloruranți și pentru fabricarea unor purtători de căldură (amestecul de **b.** și de difenil eter, denumit „difil").
Caracterul chimic al **b.** este aromatic. Are o mare rezistență la temperaturi ridicate.
Se folosește ca intermediar în sinteze organice și ca agent purtător de căldură în industria chimică, pentru încălzirea instalațiilor industriale la temperaturi înalte.
p,p'-Diaminobifenilul (benzidina) se folosește în industria coloranților azoici; atît benzidina cît și *p*-aminobifenilul sînt substanțe cancerigene.
V. și *Atropizomerie, Benzidină, Hidrocarburi aromatice.*

BIFURCARE, denumire dată punctului de tranziție a unui sistem ce nu poate avea decît o singură stare staționară, spre un domeniu în care poate prezenta mai mult decît o stare staționară, prin modificarea unor parametri ai sistemului considerat. Se citează analiza modelului izoterm al particulei catalitice:

$$D\frac{d^2C}{dZ^2} = R(C) \qquad (1)$$

D — coeficientul de difuziune în granulă; C — concentrația reactantului de referință; Z — coordonata spațială (distanța la centrul geometric al granulei); $R(C)$ — expresia vitezei procesului ce poate fi de exemplu (Langmuir-Hinshelwood):

$$R(C) = \frac{kC(C + K_1)}{1 + K_2C} \qquad (2)$$

k, K_1, K_2 — constante.
O anumită ecuație cinetică poate duce la situații cu stări staționare multiple. Dacă acest fenomen se petrece într-adevăr sau nu, depinde de dimensiunea particulei catalitice. Dimensiunea care face tranziția de la un domeniu la altul constituie punctul de **b.** Deoarece studiul modelelor diferențiale se face pe sisteme liniarizate, trebuie cunoscut dacă valorile proprii ale modelului liniarizat descriu corect comportarea locală a modelului original, neliniar. Presupunînd că sînt două soluții posibile, C_1 și C_2, aproximarea expresiei de viteză $R(C_2)$ se poate face în funcție de C_1 folosind o dezvoltare în serie Taylor trunchiată:

$$R(C_2) = R(C_1) + (C_2 - C_1)\left.\frac{dR}{dC}\right|_{C=C_1} \qquad (3)$$

Dacă soluțiile C_1, C_2 verifică ecuația (1) atunci și:

$$\Phi(Z) = C_2(Z) - C_1(Z) \qquad (4)$$

o va verifica, deci, folosind și relația (3):

$$D\frac{d^2\Phi}{dZ^2} = \left.\frac{dR}{dC}\right|_{C=C_1} \cdot \Phi \qquad (5)$$

adăugînd ecuației (5) relația:

$$Dd^2C_1/dZ^2 = R(C_1), \qquad (6)$$

trecînd toți membrii ecuațiilor (5, 6) într-o singură parte, amplificînd (5) cu $(C_1 - C_2)$ și (6) cu Φ și scăzînd apoi relațiile (5, 6) se obține:

$$\left[R(C_1) - (C_1 - C_0)\left.\frac{dR}{dC}\right|_{C=C_1}\right]\Phi =$$

$$= D\left[\Phi\frac{d^2C_1}{dZ^2} - (C_1 - C_0)\frac{d^2\Phi}{dZ^2}\right] \qquad (7)$$

Integrînd în funcție de $Z \in [0, L]$ și folosind identitatea lui Green se obține:

$$\int_0^L \left[R(C_1) - (C_1 - C_0)\left.\frac{dR}{dC}\right|_{C=C_1}\right]\Phi\, dZ = 0 \qquad (8)$$

C_0 — concentrația reactantului de referință în masa de gaz;
L — valoarea razei granulei.
Ultima integrală definită este nulă dacă integrandul schimbă de semn între 0 și L, caz în care are loc **b.** Rezultă că un criteriu de unicitate a stării staționare este:

$$R(C_1) - (C_1 - C_0)\left.\frac{dR}{dC}\right|_{C=C_1} \geqslant 0 \qquad (9)$$

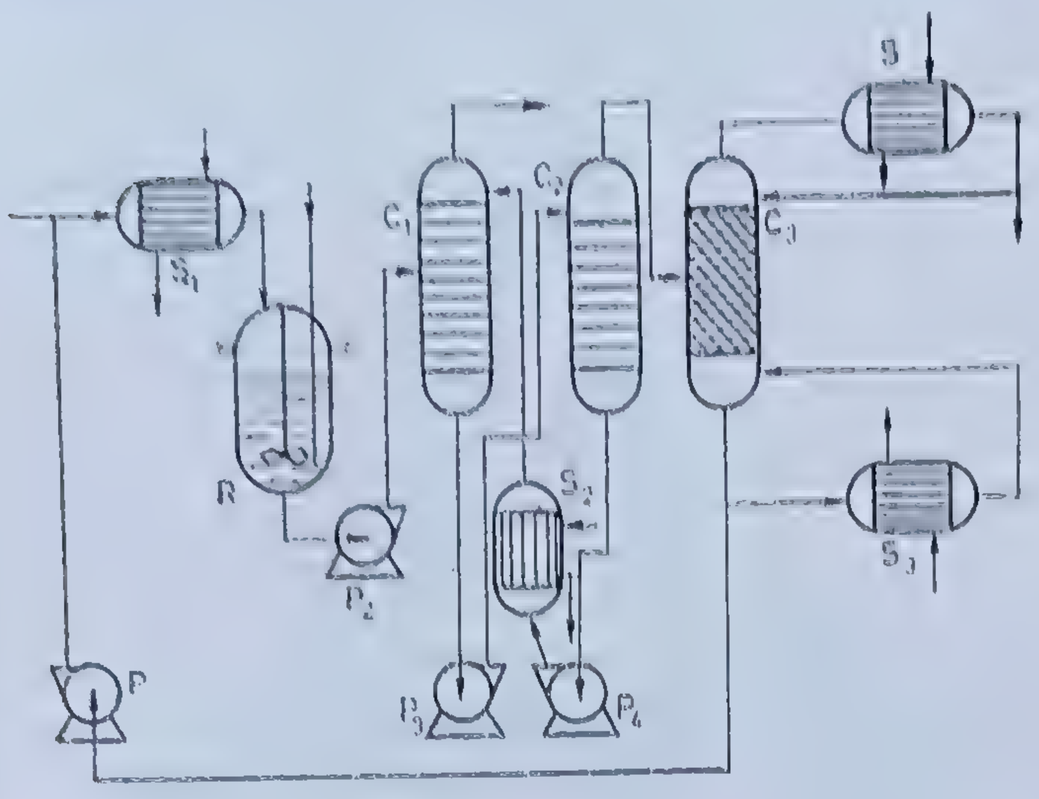
echivalent cu:

$$(C_1 - C_0)\left.\frac{d\ \ln R}{dC}\right|_{C=C_1} \leqslant 1 \qquad (10)$$

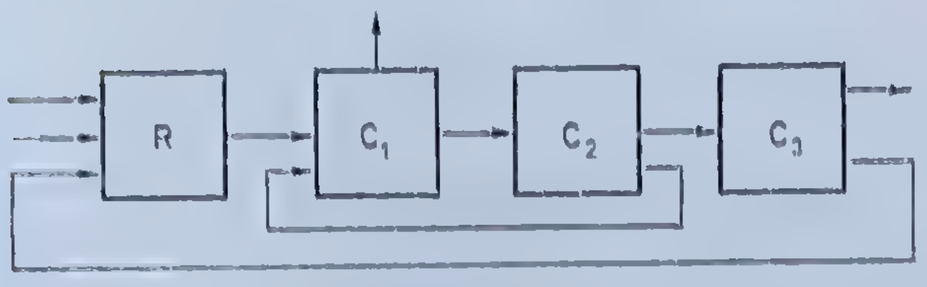
V. *Stabilitate.*

BILANȚ, expresie matematică a legilor de conservare a momentului, substanței, energiei. Întocmirea **b.** presupune definirea unei incinte cu anumite intrări și ieșiri, definirea duratei pentru care se întocmește **b.** (șarja pentru operații discontinue; unitatea de timp pentru operații continue, durate de timp infinit mici pentru procese tranzitorii), definirea scopului **b.** (**b.** de materiale, de energie). **B.** general se referă la întreaga incintă și implică toate materialele sau tipurile de energie. **B.** parțiale se referă fie la un segment al incin-

tei, fie la un anumit element de bilanț (specie chimică, de exemplu), fie la ambele. Obținerea ecuațiilor fundamentale este deci comparabilă cu cea a legilor de conservare, dacă au fost identificate corect elementele de *b*. În mod uzual, ale-



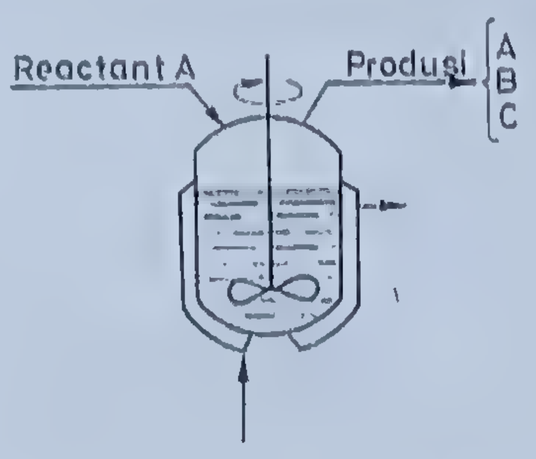
a



b

Fig. 1. Schema tehnologică (a) și simplificarea ei (b) pentru scrierea bilanțurilor de materiale: S — schimbătoare de căldură; P — pompe; R — reactor; C — coloane de separare.

nle transferului de moment, masă și căldură, incluzînd sau nu și reacția chimică, se face întocmind *b*. diferențiale (pentru durate infinit mici) pentru incinte diferențiale (elemente infinit mici de volum). Toate transformările din natură se petrec



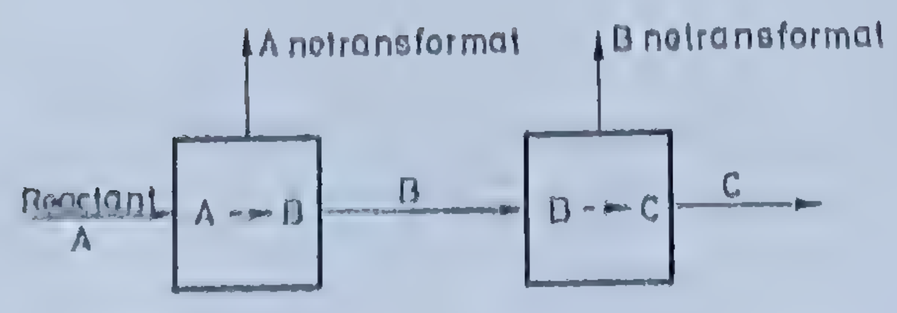


Fig. 2. Schema de bilanț de materiale pentru un reactor chimic în care se desfășoară reacția consecutivă $A \rightarrow B \rightarrow C$.

cu respectarea strictă a legilor de conservare ale căror expresii matematice sînt ecuațiile de *b*. Valabilitatea acestor ecuații

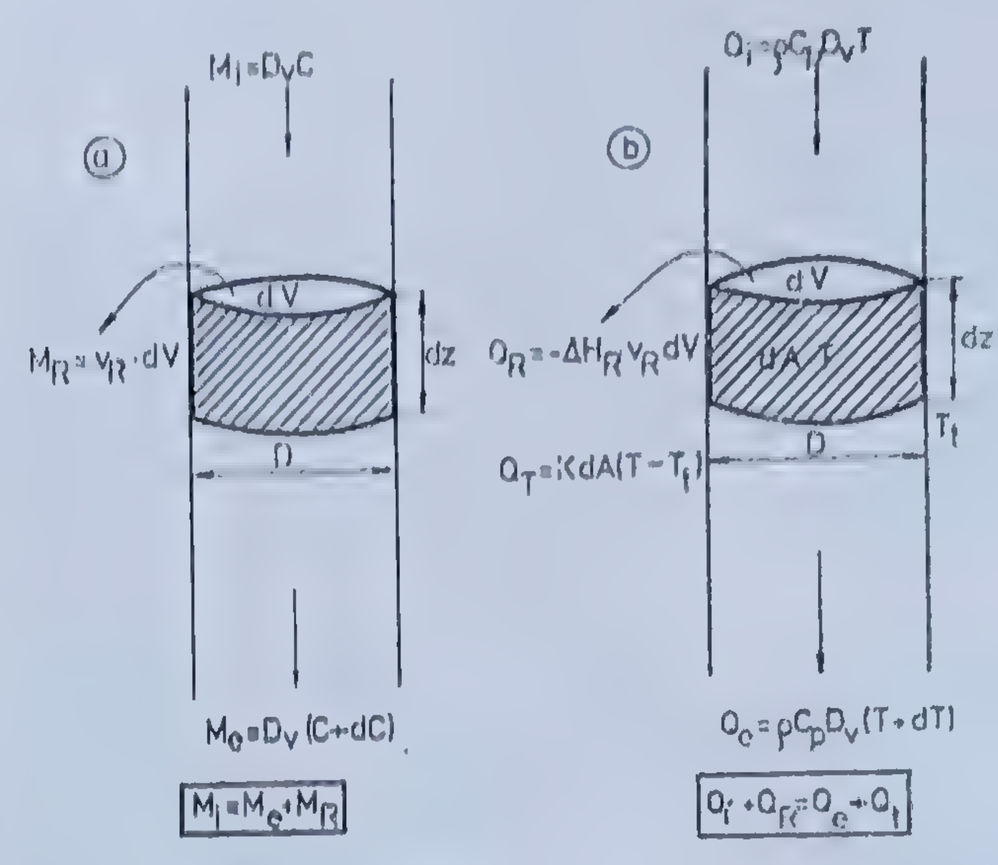


Fig. 3. Întocmirea bilanțurilor diferențiale de masă (a) și de căldură (b) pentru un reactor catalitic cu strat fix: dA — suprafață diferențială de transfer; D_v — debit volumetric; C — concentrație; dV — volum diferențial; D — diametrul reactorului; dz — increment de înălțime de strat; ρ — densitatea fluidului; c_p — căldură specifică fluid; T — temperatură; v_R — viteza de reacție; K — coeficient de transfer termic; indicii i, e, R, t se referă respectiv la intrarea în reactor, ieșirea din reactor, reacția chimică și transferul către sau din exterior.

tuirea *b*. presupune ipoteze simplificatoare, neglijarea unor aspecte nesemnificative pentru fenomenul studiat sau care se petrec la altă scară spațiu—timp decît acesta (se negli-

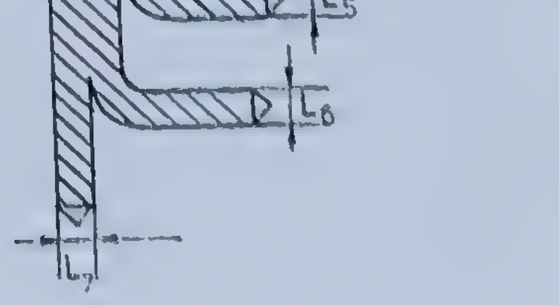


Fig. 4. Bilanț energetic la producerea și utilizarea aerului comprimat. L_1 — energia necesară acționării compresorului; L_2 — pierderi în compresor; L_3 — scăpări (neetanșeități); L_4 — pierderi de căldură; L_5 — pierderi prin frecare; L_6 — pierderi la evacuare; L_7 — lucru mecanic util.

jează în mod obișnuit transferul radiant de căldură în schimbătoare; de asemenea nu se ia în considerare echivalența masă-energie în întocmirea b. pentru instalațiile și tehnologiile chimice uzuale).

BIMODAL (despre graficul unei funcții), care în domeniul cercetat prezintă două extreme (două maxime sau două minime). Ca exemple de funcții b. se citează unele curbe statistice și criterii de optimizare (suprafețe de răspuns). În acest din urmă caz, caracterul b. poate împiedica strategia de optimizare folosită pentru găsirea extremului global. Neajunsul este îndepărtat recurgînd la o explorare preliminară a suprafeței de răspuns (factorial sau aleator) sau pornind căutarea optimului global din mai multe puncte inițiale. Aplicarea unor criterii matematice de unimodalitate este restrînsă îndeosebi pentru problemele de optimizare uzuale în ingineria chimică, dată fiind complexitatea calculelor (v. *Unimodal*).

BINAR (despre amestecuri, compuși, sisteme fizico-chimice), care este alcătuit din două elemente, doi componenți, două faze. Comportarea sistemelor b. este în genere bine cunoscută și caracterizată cantitativ, astfel încît în procese ce implică mai mult de doi componenți, două elemente etc., prima simplificare rezultă din evidențierea principalelor două elemente și rezolvarea problemei cu ajutorul lor (de exemplu, metoda componenților cheie de la transferul de masă). Folosit în matematică, b. desemnează algebra booleană, dezvoltată pe baza logicii bivalente (da-nu, închis-deschis, 0—1) și care stă la baza construcției și funcționării calculatoarelor electronice numerice.

BINODALĂ, CURBĂ ~, reuniune a punctelor ce delimitează domeniul de solubilitate. În figura 1 se dau curbele de solubilitate (b.) în sisteme ternare diferite. În cazul sistemului (apă)-(metil-izobutil-cetonă)-(acetonă), acetona este solubilă în ceilalți doi componenți care însă nu sînt solubili între ei decît în afara domeniului delimitat sub curba b. În sistemul anilină-apă-fenol, produșii organici se amestecă în orice proporție, în schimb apa, cu fiecare dintre ei, prezintă cîte un domeniu de imiscibilitate, delimitat de curbele binodale trasate. V. și *Echilibru lichid-lichid*.

BIODEGRADABILITATE, proprietate a materialelor de a suferi transformări fizice sau chimice parțiale sau totale sub acțiunea microorganismelor (prin enzime specifice).

BIOELECTROCHIMIE, activitatea celulelor biologice, organizarea și intercomunicarea dintre diversele părți constitutive ale organismului sînt corelate cu fenomene tipic electrochimice, cum ar fi : procese redox, de transfer de sarcină, transport ionic în cîmp electric etc. Această activitate se desfășoară în procese metabolice și în procese de transmitere a impulsului nervos, în care sînt implicate potențiale de membrane, efecte ale straturilor duble, fenomene oscilatorii etc. Referitor la procesele de transmitere a impulsului nervos, trebuie menționate celebrele experiențe ale lui Galvani (1786). Tehnica de investigare a înregistrat între timp progrese spectaculoase, punînd la îndemîna cercetătorului aparatură electronică de înaltă performanță și electrozi microcapilari, cu grosimi de 1 μm sau mai puțin, capabili să surprindă, *in vivo*, diferențele de potențial de acțiune, determinate de factori excitanți exteriori (lumină, presiune, căldură, agenți chimici etc.). Potențialul de acțiune (v. *Potențial de acțiune*) apare ca un impuls de scurtă durată, suprapus pe potențialul de repaus (potențial rezidual) și valorează între 60 și 100 mV. Motivarea potențialului de membrană a constituit un subiect mult dispulat, începînd cu ideea unui potențial nernstian, generat de diferența de concentrație a ionilor Na^+ și K^+ de cele două părți ale membranei celulare, și continuînd cu explicația de tip Donnan, bazată pe semipermeabilitatea membranei, cu cea a potențialului de joncțiune lichid/lichid sau cu cea a efectului de membrană schimbătoare de ioni etc. Multă vreme tratarea s-a făcut pe baze termodinamice, de echilibru, ignorîndu-se aspectele dinamice, incontestabile, ce stau la baza procesului.

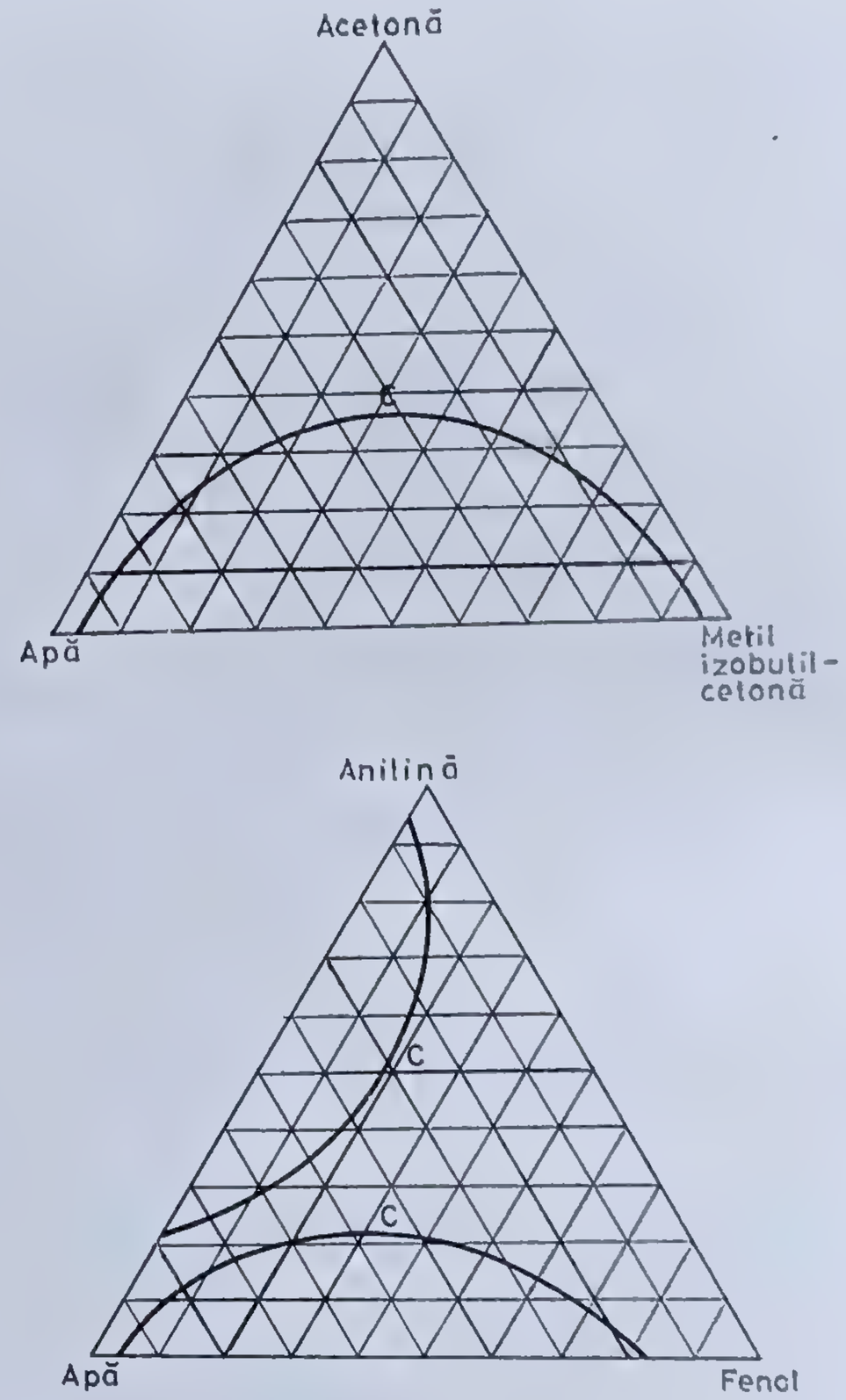


Fig. 1. Curbele binodale (C) în sisteme lichide ternare.

Efectele de sarcini superficiale ce intră în alcătuirea straturilor duble se asociază cu proprietățile de coloid ale multor medii biologice (fluidul umoral, sîngele, limfa, fluidul extracelular etc). Existența și semnul sarcinilor superficiale de pe particulele coloide joacă un rol esențial în stabilitatea soluțiilor ce le conțin și în determinarea interacțiunilor dintre particule și pereții vaselor prin care se deplasează, încărcați și ei cu sarcini de un anumit semn. De exemplu, coagularea sîngelui reprezintă un proces în care sînt implicate sarcinile superficiale. După unele din teoriile care explică fenomenul, inițierea este legată de contactul cu anumite suprafețe (sticlă, pereți ai vaselor de sînge, fragmente de eritrocite), avînd semn opus (pozitiv) celui al particulelor de sînge, încărcate negativ. S-a demonstrat posibilitatea precipitării sîngelui în prezența unui substrat metalic (platină), polarizat pozitiv față de electrodul de hidrogen normal (EHN), la o valoare apropiată de potențialul încărcării nule a platinei.

Un fapt interesant se poate menționa în legătură cu sutura oaselor, care se știe că sînt alcătuite din cristale de fosfat tricalcic (apatită, ~ 45%), fibre colagenice (~30%) și apă (~25%). Cristalele de apatită sînt ordonate în raport cu colagenul, iar interfețele apatită/colagen se comportă cu

interfețele dintre doi semiconductori. Becker și Bachmann au arătat că o tensiune mecanică aplicată pe oase generează diferențe de potențial și curenți asociați cu aceste joncțiuni $p-n$ de semiconductori. Reciproc, aplicarea unor cîmpuri exterioare are efecte benefice asupra vindecării leziunilor osoase: dacă orientarea cîmpului este de-a lungul leziunii, fibrele de colagen sînt obligate la ordonare (aliniere) și procesul de vindecare este accelerat; dacă orientarea cîmpului este perpendiculară pe direcția leziunii, țesutul nou se dezvoltă dezorganizat și vindecarea este întîrziată. Curenți de origine electrochimică sînt generați de fiecare dată cînd un țesut osos suferă o leziune și, după opinia lui Becker și Bachmann, ei reprezintă dovada furnizată de matricea apatit-colagen, și anume că mecanismul de regenerare a fost declanșat. De aceea, dacă prin aplicarea judicioasă a unor cîmpuri exterioare cîmpul intern este intensificat, vindecarea este accelerată. Asemenea tratamente au fost efectuate, cu succes, la Brighton; prin aplicarea unui cîmp exterior, se creează condiții favorabile pentru „electrodepunerea" materialului necesar suturii. Fenomenul amintește de depunerea electroforetică a particulelor coloidale de cauciuc sau de masă plastică, la vopsire. Dinții reprezintă, de asemenea, o structură osoasă și Bevilacqua a decelat apariția unor diferențe de potențial sub acțiunea unor tensiuni mecanice. Acest comportament sugerează similitudini între geneza cariei dentare și coroziunea electrochimică.

Fenomenele oscilatorii sînt prezente în activitatea unor organe ale corpului, caracterizate prin curenți ale căror potențiale variază cu amplitudini de 5—200 μV și frecvențe de 0,5—30 Hz; ele sînt exploatate în electroencefalografie (EEG), electrocardiografie (ECG) și electromiografie (EMG). Deși corelarea aspectului pe care-l prezintă diversele înregistrări cu starea de sănătate sau cea patologică este bine stăpînită și indiscutabilă, explicația fundamentală este încă ignorată.

Celula biologică. Funcționarea organelor sau a organismelor vii se bazează pe activitatea celulelor, diverse în organizarea și rolul lor vital (mușchi, nervi, glande etc). În ciuda diversității, componentele de bază și structurile sînt asemănătoare. Membrana biologică separă celula de mediul extracelular și se poate schematiza printr-un bistrat lipoproteinic, ale cărui molecule sînt astfel ordonate încît extremitățile hidrofobe ale celor două straturi de lipide să se găsească spre interior, iar cele hidrofile spre exterior, către straturile de proteine (fig. 1). Membrana celulară constituie obiectul unei cercetări extrem de atente, evoluția cunoștințelor fiind reflectată de

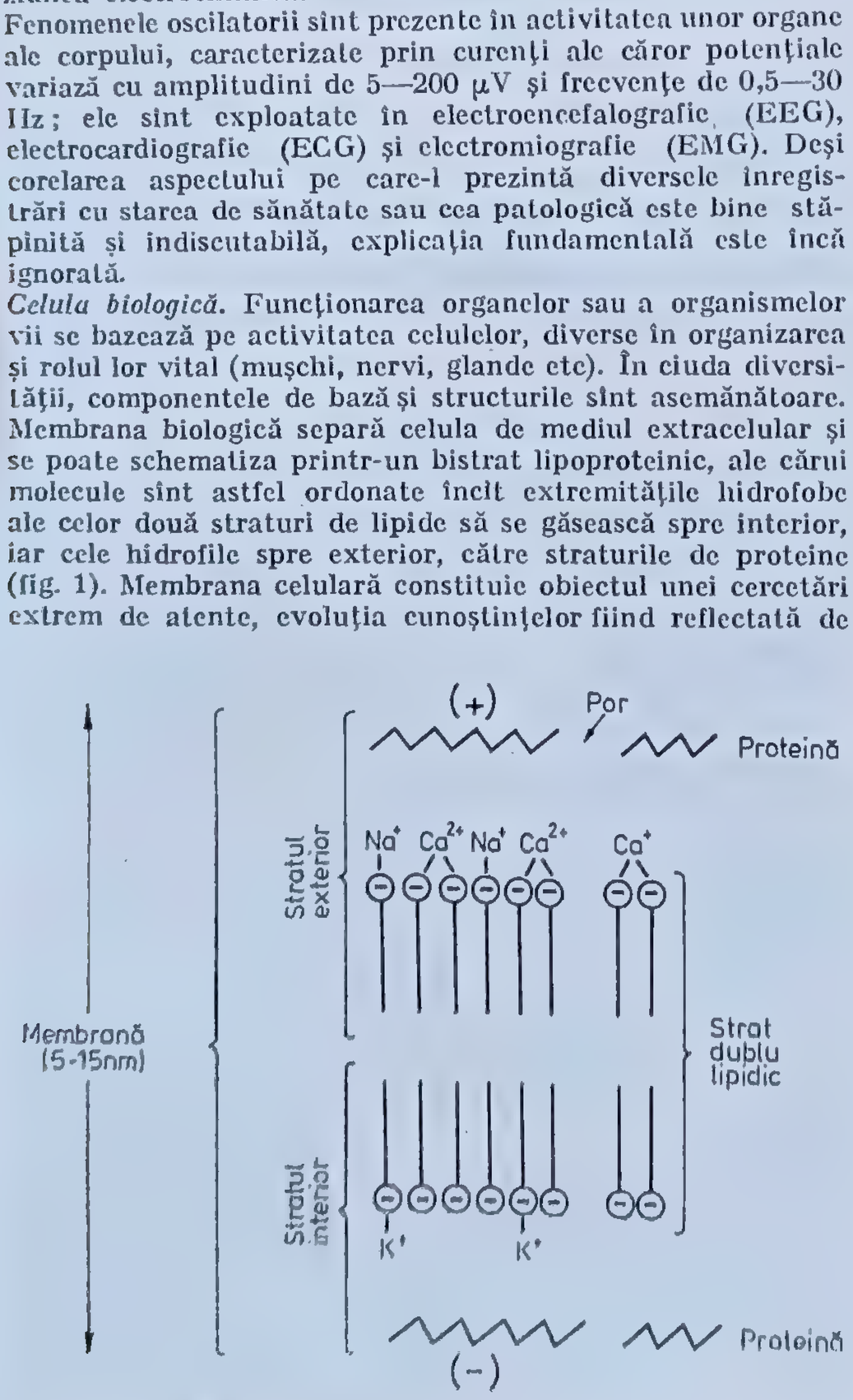


Fig. 1. Schema membranei biologice.

perfecționarea modelelor propuse, dar aici ne vom mulțumi cu modelul schițat în fig. 1. Grupele polare de pe suprafețele membranei fixează moleculele de apă, într-o ordine strictă, grație unui cîmp electrostatic foarte intens. De exemplu, o diferență de potențial de 100 mV în membrană, cu grosimea medie de 10 nm, generează cîmpuri avînd intensități de ordinul 10^7 V/m ($=10^5$V/cm; valorile-limită ale grosimii membranei sînt 5 și respectiv 15 nm). Discontinuitățile membranei reprezintă porii sau canalele capabile de transport ionic. În starea de repaus, fața internă este încărcată negativ, iar cea exterioară, pozitiv.

Ca orice limită de separare interfazică, membrana celulară conține, pe cele două fețe, straturi duble electrice: imaginea contemporană despre potențialul de membrană se datorește lui Del Duca și Fuscoe. Ei stabilesc o analogie între modul în care este generat potențialul de membrană și potențialul staționar al unei pile de combustie.

Menționăm că nu este evidențiată concludent structura fină a membranei celulare, în schimb, apare esențială structura bilipidică flancată de straturi proteinice, responsabilă pentru multe aspecte ale funcției de membrană. Structurile extinse ale celulelor nervoase (axonii), destinate transmiterii de impulsuri nervoase, au membrane bistrat, acoperite cu mielină, metabolic inertă, pe cînd membranele mitocondriale, foarte active metabolic, sînt constituite numai din proteine (monostrat). Membrana celulară se situează undeva între aceste extreme. Reticulii endoplasmatici reprezintă sedii probabile ale sintezei proteinelor și steroizilor, pe cînd în mitocondrii, cu structură ovală de $\sim 1\ \mu$, se desfășoară procesele metabolice energetice oxidative. Restul celulei, în afara nucleului și a altor cîtorva substructuri, este umplut cu citoplasmă, sistem complex alcătuit din electroliți, enzime și alți constituienți, plasați într-o matrice proteinică fibroasă ce conține cca 80% apă. Fiecare constituent joacă un rol bine definit. Astfel, membrana celulară separă fluidul extracelular, care hrănește celula, de zona internă, unde sînt localizate activitățile metabolice și reproductive. Ea mai joacă rol important în transmiterea informației de-a lungul axonilor, prin intermediul potențialului de acțiune. Din punct de vedere metabolic, cele mai importante componente sînt mitocondriile, în care se desfășoară procesele de fosforilare oxidativă, cuplate cu sinteza moleculelor de ATP (trifosfat de adenozină). Moleculele de ATP se pot hidroliza, dînd naștere la difosfat de adenosină (ADP) și radical fosfat și eliberînd, paralel, vreo 7 kcal/mol; se presupune că energia necesară pentru multe sinteze endoterme din celule este furnizată de hidroliza exoergică a moleculelor de ATP. Citoplasma, substanță geliformă, ocupă marea majoritate a celulei și conține vacuole, care s-ar părea că joacă rolul de sisteme de stocare a metaboliților.

Compoziția intracelulară diferă de cea extracelulară, indiferent de gradul de organizare a ființei căreia îi aparține. Citoplasma găzduiește mulți ioni K^+, puțini ioni Na^+, Ca^{2+} și Mg^{2+}. În mediul extracelular, dimpotrivă, se găsesc mult mai mulți ioni Na^+ decît K^+ și de vreo 10^3 ori mai mulți ioni Ca^{2+}; elemente cum sînt Cu și Zn nu sînt tolerate decît în urme, devenind toxice dacă se găsesc în exces. Menținerea acestor dezechilibre necesită energie și control, satisfăcute, în majoritatea cazurilor, direct sau indirect, de ATP, purtător universal de energie în materia vie. Există încă un dezacord în privința explicării multor date experimentale despre cinetica reacțiilor biologice. Astfel, marea majoritate a interpretărilor este de natură clasică, bazîndu-se pe mișcare spațială, coliziune moleculară și intervenția factorului steric în reacțiile enzimatice; se acceptă rotația liberă a particulelor în reacțiile redox din ciclul respirator, pentru ajustarea poziției adecvate cuplării, iar multe reacții din citoplasmă se consideră având loc în mediu omogen.

În ultima vreme, se acreditează tot mai mult diverse idei asupra condiționării structurale și a organizării interne

înalte; în acest context, devine tot mai clar faptul că procesele intracelulare şi cele de membrană se rezolvă conform cineticii impuse de structurile particulare ce intervin în reacţie. Una din interpretările extreme este cea a lui Ling, după care celula este asimilată cu un tip special de fază solidă: interiorul celulei este o fază nelichidă, constînd din proteine interconectate, plasate într-o matrice de apă structurală; ionii Na^+ şi K^+ intracelulari se găsesc în interacţiune cu grupele COO^- aparţinînd centrelor schimbătoare de ioni ale proteinelor; teoria cunoaşte unele confirmări experimentale. Proteinele fixează adsorbtiv molecule de apă, realizînd structuri cu proprietăţi anizotrope, bine definite, şi cu efecte directe asupra mobilităţii protonilor; în faza de volum a celulei, aceştia sînt mai lenţi decît în soluţiile cristaloide obişnuite. Prin măsurători de RMN s-a demonstrat că protonii din ţesuturi se găsesc în cîmpuri electrice considerabile, ceea ce pledează pentru un grad superior de organizare, în comparaţie cu apa pură.

Szent-Györgyi afirmă că sistemele biologice trebuie considerate ca sisteme esenţial electrice. De exemplu, în fotosinteză, electronul este excitat de foton şi transferă energia sa, printr-un complex sistem de procese biologice, caracteristice vieţii. Fluxul de electroni are loc între diversele particule ale sistemului redox ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$), cu schimburi energetice simultane. Considerarea proteinelor ca entităţi structurale de bază permite asimilarea lor, măcar parţială, cu macromolecule semiconducătoare, în care transportul nu e ionic, ci electronic. Mişcarea electronilor este explicată pe baza modelului de bandă; prin excitarea şi promovarea electronilor în banda de conducţie, se creează, paralel, goluri în banda de valenţă. Este posibilă şi tunelarea electronilor. Mişcarea lor este facilitată de sistemul $(-CO-NH)_n$, graţie legăturilor prin punţi de hidrogen. Adsorbţia numai a două monostraturi de apă pe proteină (~8% masic) se soldează cu exaltarea pînă la de 10^8 ori a conductivităţii şi cu micşorarea energiei de activare de la 2,4 la 1,1 eV. ($\rho \simeq 10^8\ \Omega cm$). Cele mai importante organe pentru menţinerea vieţii sînt mitocondriile (fig. 2), „centrale de putere ale celulei". Mitocondriile conţin enzime care oxidează, via ciclul lui Krebs, produşii de descompunere ai alimentelor (monozaharide, aminoacizi ş.a.), generînd paralel $NADH_2$ (coenzima dinucleotid-nicotinamid-adenina hidrogenată). În membrana mitocondrială internă are loc ionizarea hidrogenului eliberat de $NADH_2$: protonii expulzaţi sînt readuşi de către pompele de protoni spre centrele unde, împreună cu electronii vehiculaţi prin membrană printr-un lanţ de transport, întîlnesc enzima terminală (citocrom-oxidază) şi oxigenul, formînd apă (fig. 3).

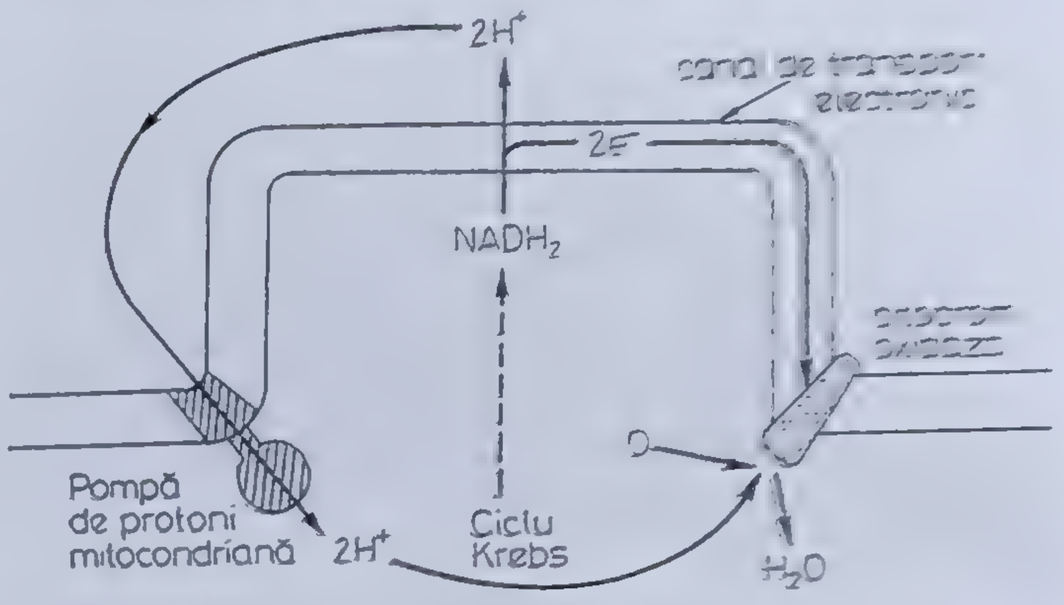


Fig. 3. Funcţii ale membranei mitocondriale interne.

Gradientul electrochimic (ionic) ce apare în urma transportului protonilor prin membrană este utilizat în sinteza ATP, care are loc în matricea mitocondrială (compartimentul interior). Sinteza ATP în matrice necesită ADP (difosfat de adenosină) şi anion fosfat (P_i), care provin din afară; utilizarea ATP are loc în afara matricei. Pentru a satisface aceste condiţii, prin membrana internă au loc transporturi specifice fig. 4). O serie de alte membrane celulare sînt angajate în

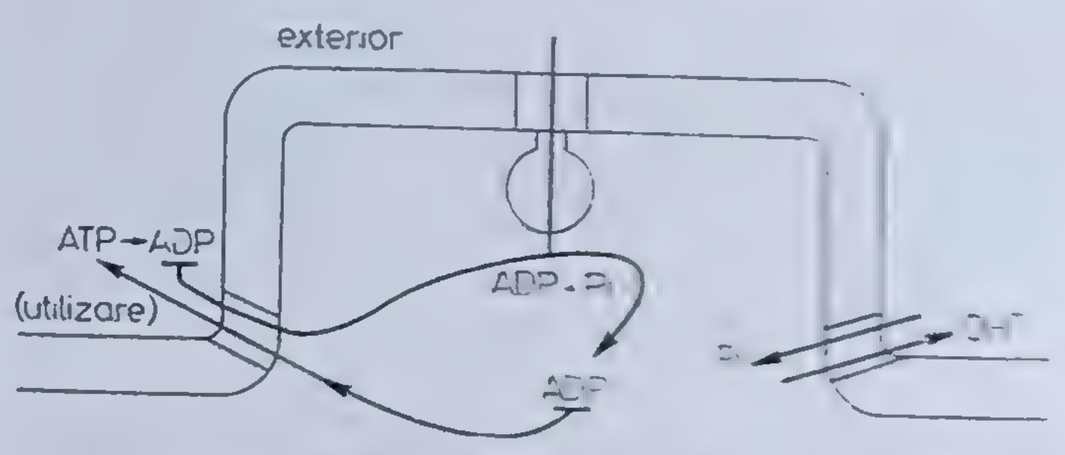


Fig. 4. Transportul ATP şi ADP prin membrana mitocondrială.

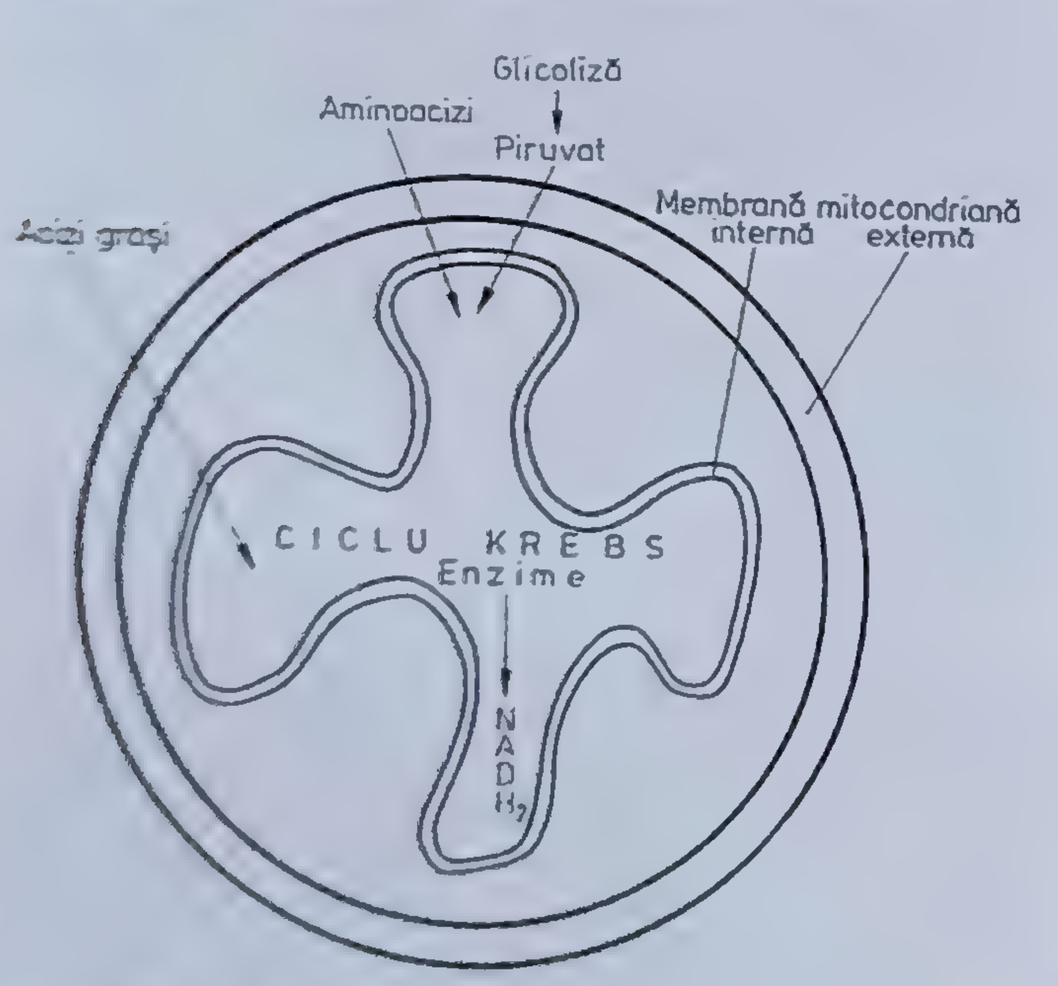


Fig. 2. Mitocondrie (centrală de putere a celulei).

care conţin o membrană externă şi alta internă; aceasta din urmă este sediul fosforilării oxidative, în care după cum s-a menţionat, se generează ATP necesar celulei. Din acest motiv, mitocondriile au primit şi denumirea sugestivă de

transport ionic: celula gastrică secretă H^+ şi Cl^-, celulele suprarenale transportă adrenalină, celulele nervoase au canale specifice pentru transportul ionilor Na^+ şi Ca^{2+} etc. Referitor la transport (fig. 5), se disting următoarele genuri: transport activ şi difuzie spontană (facilitată). Transportul activ are loc împotriva gradientului de concentraţie şi deci consumă energie, pe cînd difuzia facilitată se desfăşoară spontan, pînă la atingerea echilibrului. Pentru suportarea energetică a transportului activ este necesar ATP (pompă acţionată de ATP) şi ca exemplu poate fi considerat transportul ionilor K^+ şi Na^+; difuzia facilitată se poate ilustra prin transportul glucozei în celulele roşii ale sîngelui. Din acelaşi tip de difuzie spontană (facilitată) face parte şi transportul anionului fosfat spre matricea mitocondrială, dar, deoarece aici are loc şi un schimb cu ionul OH^- difuzia mai are şi un caracter de schimb (difuzie de schimb facilitată). Participarea protonilor sau a altor ioni la facilitarea transportului este adesea sugerată de diferenţele de sarcină ale particulelor implicate în schimb (de exemplu, ADP şi ATP). Transportul activ al

ionilor K^+ și Na^+, catalizat de un transportor mobil, numit nigericină, este condiționat și de un gradient al protonilor. De aceea, într-un mediu ce conține săruri de Na și K, nigericina poate fi utilizată pentru distrugerea gradientului de protoni. Prin aceasta ea interferează cu fosforilarea oxidativă (dependentă de un gradient de protoni) și astfel se explică toxicitatea ei. Un alt antibiotic, valinomicina, este un transportor mobil electrogen, care interacționează specific cu K^+,

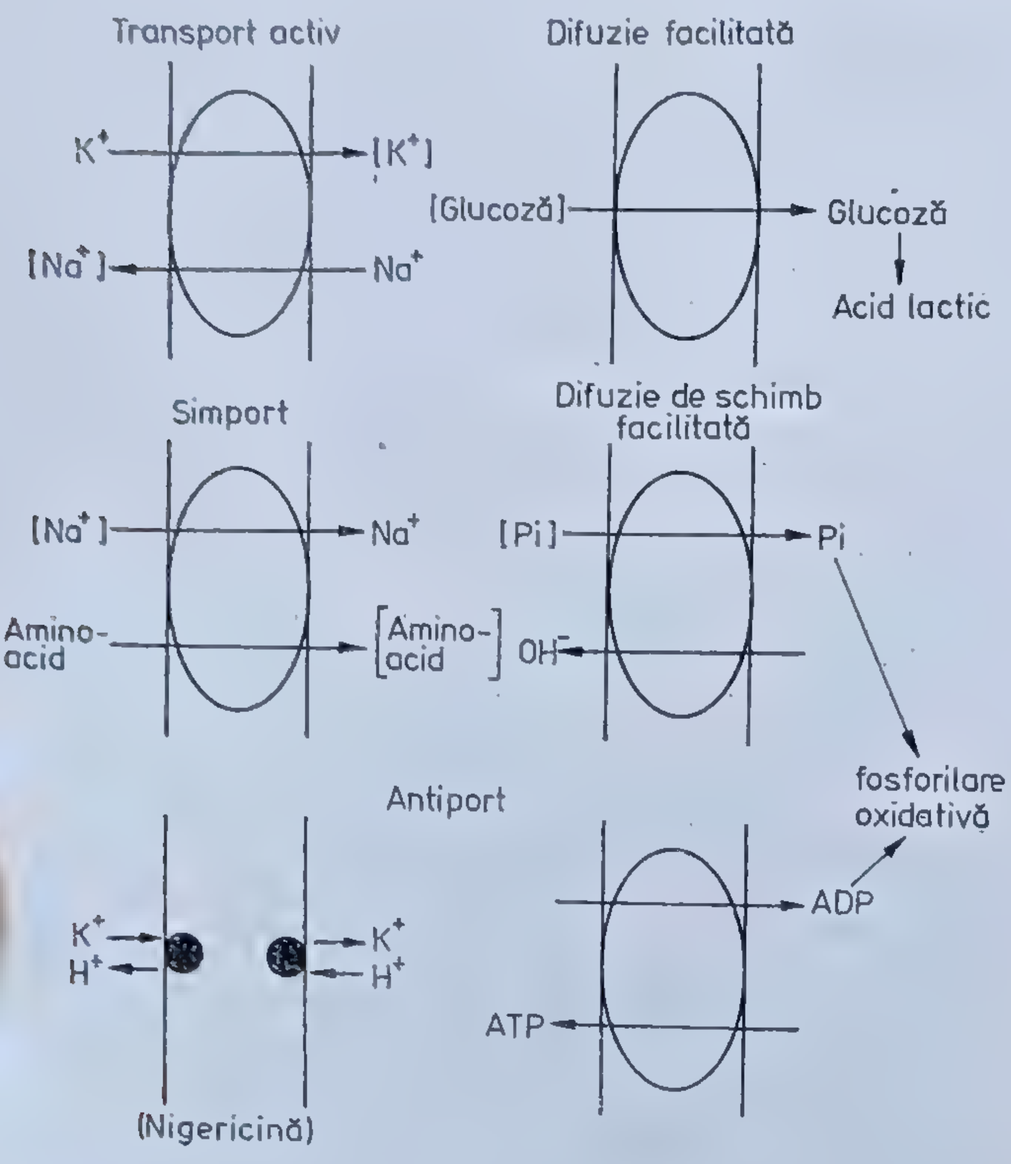


Fig. 5. Sisteme de transport.

pentru a forma un complex încărcat ce traversează membrana ; pe această cale se generează un potențial de membrană pozitiv sau se anihilează un potențial de membrană negativ. Deși transportorii mobili sînt produși de excreție bacteriană, se disting și transportori proprii celulelor. Uneori transportorii nu posedă mobilitate (canale) și sînt antibiotice de origine microbiană, cunoscute sub denumirea de ionofori. Distincția dintre un canal (transportor static) și un transportor mobil nu este ușor de făcut. Totuși, se pot menționa următoarele caracteristici : canalul e mai puțin dependent de fluiditatea membranei decît transportorii mobili și, prin urmare, aceștia din urmă nu pot funcționa în membrana înghețată (sub temperatura de tranziție a fosfolipidelor proprii) ; apoi, transportorii mobili sînt mai puțin sensibili la grosimea membranei. Dar cea mai importantă deosebire rezidă în capacitatea lor cinetică, și anume : dacă se constată o viteză de transport ce depășește 10^4 ioni/s, se exclude mecanismul prin transportori mobili, deoarece viteza de difuzie limitează capacitatea cinetică la această valoare. Pompele acționate de ATP sînt canale asociate cu un convertizor de energie, care, de asemenea, servește ca o strungă. Funcționarea lor este asociată cu fosforilarea oxidativă, care, pînă acum două decenii, se explica printr-un mecanism exclusiv chimic, bazat pe modul de acțiune a dehidrogenazei de fosfat-3-gliceraldehidă, care catalizează reacția cheie din glicoliză (oxidarea unei aldehide la acid), cuplîndu-se la fosforilare. Cu alte cuvinte, energia de oxidare este utilizată pentru a forma, pornind de la un fosfat anorganic și un acid carboxilic, o anhidridă (1,3-difosfoglicerat), capabilă să cedeze grupul său de fosfat acid ADP-ului, pentru a genera ATP. În 1961, Mitchell a propus un nou model, bazat pe un mecanism chemiosmotic. El a afirmat că forța motoare în sinteza ATP nu trebuie căutată în intermediari chimici, ci în gradientul de protoni, electrochimic, și a demonstrat, cîțiva ani mai tîrziu, că procesul de oxidare din mitocondrii este asociat cu transport protonic. De asemenea, el a arătat că ATP-aza mitocondrială care participă la sinteza ATP este o pompă de protoni acționată de ATP. Cea mai complexă este pompa ATP-aza mitocondrială, conținînd cel puțin 9 componente polipeptidice ; ATP-aza de Ca^{2+} este un singur lanț polipeptidic, de masă cca 100 000, iar ATP-aza K^+ și Na^+ conține două lanțuri polipeptidice.

Este demn de menționat că apariția cancerului este asociată cu o disfuncție a ATP-azei Na^+ și K^+, care generează cantități excesive de ADP și P_i. Uneori această disfuncție este asociată cu leziuni ale membranei plasmatice sau ale membranei mitocondriale, dar în cel de al treilea grup de cancere, catalizorul nu a fost încă identificat.

Procese oxidative. Hrana este sursa de energie a animalelor. Omul consumă zilnic ~12 500 kJ, cu viteza medie de ~145 W. Dacă am accepta asimilarea mașinii umane cu o mașină termică, calculul eficienței teoretice a acesteia din urmă ar fi posibil cu ajutorul temperaturilor absolute ale sursei calde și ale celei reci :

$$r = (T_1 - T_2)/T_1. \qquad (T_1 > T_2)$$

Deoarece omul (sau un alt animal) nu poate suporta diferențe de temperatură internă mai mari decît 5°C, rezultă :

$$r = (314-309)/314 = 1{,}5\,\%$$

Prin urmare, din puterea medie de 145 W, omului i-ar sta la dispoziție doar $145 \times 0{,}015 = 2{,}175$ W, ceea ce este cu totul insuficient pentru procesele vitale, dacă se are în vedere că numai inima necesită vreo 10 W pentru a menține circulația sîngelui. Concluzia ce se degajă din acest calcul este simplă și convingătoare : omul nu funcționează ca o mașină termică, limitată la randamente inferioare, impuse de principiul al doilea al termodinamicii ; baza proceselor vitale o constituie natura electrochimică a reacțiilor biologice, în care sînt implicate specii ionice, transfer de sarcină și altele. Ca exemplu, poate fi considerată reacția de oxidare a glucozei (G) la gluconolactonă (GL), în prezența oxigenului și a enzimei specifice glucozoxidaza (GO) (numită dinucleotid adeninflavină-FAD) ; în prima treaptă, are loc descărcarea protonilor, pe enzimă, care se reduce :

$$G + CO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow (GO)H_2 + GL$$

iar în treapta secundă, oxigenul oxidează enzima redusă $(GO)H_2$ la GO :

$$(GO)H_2 + O_2 \rightarrow GO + H_2O_2$$

În ambele avem de-a face cu sisteme redox, caracterizate termodinamic prin potențiale definite (tabelul 1).

Energia ce se poate obține într-un proces redox se calculează luînd în considerare diferența $\Delta\varepsilon$ dintre potențialele redox ale sistemelor implicate în reacție :

$$\Delta G = -zF\Delta\varepsilon,$$

unde z este numărul electronilor schimbați. Pentru explicare, se recurge la analogia cu funcționarea unei pile de combustie ; electronii se scurg prin membrană, dotată cu un apreciabil grad de conducție, iar închiderea circuitului se face prin ionii care circulă în mediul apos dintre cele două membrane. Sediul reacției bioelectrochimice este, deci, membrana, a cărei conductanță electrochimică este demonstrată și de posibilitatea acoperirii galvanice a suprafeței sale. În anumite sisteme biologice s-a găsit o dependență de tip Tafel între

Tabelul 1

Potențiale redox ale unor reacții biochimice la $pH = 7$

Cuplul redox	enzima	(V/EHN)
acetat/aldehidă acetică	xantin-oxidaza	−0,58
acid lactic/xantină	xantin-oxidaza	−0,39
gluconolactonă/glucoză	glucon-oxidaza	−0,36
cistină/cisteină	—	−0,33
aldehidă acetică/etanol	alcool-dehidrogenaza	−0,20
piruvat/lactat	dehidrogenaza lactică	−0,18
oxaloacetat/malat	dehidrogenaza malică	−0,16
fumarat/succinat	dehidrogenaza succinică	+0,02
dehidroascorbat/ascorbat	dehidrogenaza ascorbică	+0,06
feroicitocrom *c*/fericitocrom *c*		+0,27
citocrom-oxidază oxidată/citrocrom-oxidază		+0,29
$O_2/H_2O(+ 4H^+ + 4e^- = 2H_2O)$		+0,82

viteza reacțiilor pe membrană și supratensiunea η, care măsoară abaterea de la valoarea de echilibru a potențialului, cerută de regimul dinamic. Membrana apare, astfel, nu numai ca un suport structural pentru sistemul enzimatic, ci constituie și o interfață de separare a două zone aflate la potențiale electrochimice diferite. Deplasarea potențialului de la valoarea de echilibru ε_e, la cea actuală, $\varepsilon(=\varepsilon_e + \eta)$, se soldează cu mărirea exponențială a vitezei de reacție, fără intervenția temperaturii; o supratensiune de 100 mV este echivalentă cu multiplicarea cu 10 a vitezei de reacție. Löwenhaupt a denumit această supratensiune *supapa bioelectrochimică a metabolismului*. Trebuie să se sublinieze că valorile termodinamice de echilibru oferă informații numai despre posibilitatea de desfășurare a reacției și că deplasarea potențialului la valoarea de neechilibru este singura capabilă să întrețină regimul dinamic, caracterizat prin viteză nenulă. S-a menționat că fosforilarea oxidativă, principalul proces de oxidare a unor substraturi (piruvat, malat, succinat etc.), este cuplată cu tranziția unui număr corespunzător de molecule de difosfat de adenozină (ADP) în trifosfat de adenozină (ATP). Al treilea radical fosfat (Pi) din ATP se leagă de restul moleculei, prin intermediul celorlalți doi radicali; legătura este bogată în energie, fiind capabilă să elibereze ~7 kcal/mol la hidroliză, cînd se reformează ADP și Pi. În cursul oxidării complete a unei molecule de glucoză, se formează 38 molecule de ATP. Deoarece formarea acesteia din urmă este un proces endoterm, consumînd cca 7 kcal/ pentru fiecare mol de ATP, rezultă că din entalpia de oxidare a glucozei de 686 kcal/mol, doar ~39% (7×38 = 266 kcal) se transformă în energie stocată de ATP, restul regăsindu-se sub formă de căldură. Cînd este necesar, rezerva stocată este pusă în libertate, pentru acoperirea energetică a unor procese endoterme (sinteza unor proteine, transport ionic etc.).

Electrochimia influxului nervos (*bioelectrogeneza*). În funcționarea sistemului nervos se disting două feluri de stări: staționară și dinamică. Cea dintîi este caracteristică stării de repaus și are la bază explicații teoretice clasice de electrodifuzie și strat limită, în condiții ce nu permit decît rareori simplificări, deoarece grosimea membranei, cuprinsă între 5 și 15 nm, este comparabilă cu parcursul Debye (grosimea stratului corespunzător sarcinilor superficiale din stratul dublu electric). Regimul dinamic, condiționat de acțiunea unor excitanți și caracterizat prin potențialul de acțiune, este asociat cu un fenomen puțin comun electrochimiștilor, și anume retardarea (ținerea) conductanței de către intensitatea cîmpului electric (Hodgkin și Huxley), explicabilă prin proprietățile specifice ale structurii membranei. Aspectele semnalate în regimul dinamic sînt mai puțin fundamentate, dar se pare că includ și dependența de cîmpul electric a constantelor de viteză, corespunzătoare transformărilor conformaționale ale moleculelor implicate în procesele aferente acestei stări. Transmiterea influxului nervos are rolul de vehiculare a unei informații, în scop de apărare, atac sau orientare. Este demn de remarcat faptul că, în stare de repaus, are loc restaurarea gradienților de concentrație prin transport activ (împotriva gradienților de concentrație), consumîndu-se energia eliberată de hidroliza enzimatică a ATP din mitocondrii. De exemplu, motoneuronul de pisică (avînd rolul de-a transmite impulsuri spre celulele mușchilor, pentru declanșarea contracțiilor musculare) are următoarea distribuție de repaus a concentrațiilor de ioni Na^+ și K^+:

$$[Na^+]_i \simeq 15 \text{ mM}; \qquad [Na^+]_e \simeq 150 \text{ mM}$$

$$[K^+]_i \simeq 150 \text{ mM}; \qquad [K^+]_e \simeq 5{,}5 \text{ mM}$$

Indicii i și e înseamnă intra- și respectiv extracelular. Mozaicurile descoperite la Pompei conțin imagini ale unor pești din Marea Mediterană, aparținînd familiei Torpinidelor (Torpila, Raia, Narcina), dotați cu proprietatea curioasă de a produce descărcări electrice. Mult mai tîrziu, s-au descoperit pești electrici din familia Gimnotidelor, incluzînd țiparul electric. Descărcarea electrică a țiparului are loc sub tensiuni ce ating 6—700 V, cu o intensitate de 1 A, pe cînd torpila electrică, trăind în mări și oceane (care au conductanțe superioare), emite biocurenți avînd intensități mai mari (~50 A) și diferențe de potențial mai mici. Curentul este generat în salve de sute sau chiar mii de impulsuri, avînd frecvența de pînă la 200 Hz; în cazul particular al țiparului, curentul este generat în cca 6 impulsuri, 2—3 ms fiecare. Deseărcările de mare tensiune își au originea în electroplăci (v. *Electroplacă*). Valorile de ordinul sutelor de volți se obțin prin însumarea potențialelor reziduale de 80—90 mV, aparținînd cîtorva mii de electroplăci. Cîmpurile imense care se generează în membranele celulelor implicate în aceste fenomene (10^5V/cm) au efecte importante în transmiterea influxurilor nervoase; ele cuprind reorientarea unor molecule bipolare și accentuarea disocierii electroliților slabi, grație efectului Wien (v. *efect Wien*).

S-a constatat că, spre deosebire de peștii electrici de apă dulce, care au organe electrice excitabile atît chimic (via acetilcolină) cît și electric, peștii de apă sărată (marini) sînt excitabili doar chimic. Peștii electrici sînt dotați cu receptori speciali, capabili să sesizeze modificări nemsemnate de cîmp electric (10^{-5}V/m = 10^{-3} V/cm), situate mult sub limita de sensibilitate a oricărui receptor senzorial cunoscut.

Potențialul rezidual. Explicația dată de Planck (1890) potențialului rezidual sau de repaus al membranei se bazează

pe modelul difuziei ionilor printr-o membrană, sub acțiunea simultană a unui cîmp electric și a unui gradient de concentrație (electrodifuzie). Pornind de la faptul că, în regim staționar, fluxurile ionilor prin membrană sînt constante, asimilînd concentrația cu activitatea și neglijînd efectul fluxului unui component asupra gradientului de potențial electrochimic al celorlalți componenți, după aplicarea ecuației lui Poisson, se ajunge la o relație diferențială de forma:

$$\frac{d\mathcal{S}}{dx} = \frac{d\Delta\Phi^2}{dx^2} = \frac{e_0}{D_0 D}\left(z_{i,+}c_{i,+} + z_{i,-}c_{i,-}\right)$$

unde $\mathcal{S}$ este intensitatea cîmpului, $\Delta\Phi$ căderea de potențial în membrană, D_0 și D constantele dielectrice ale mediului ambiant și, respectiv, a membranei ($D \simeq 5$, pentru filme de lipide), z_i și c_i sarcinile și respectiv concentrațiile speciilor ionice pozitive și negative, iar e_0 sarcina elementară. Pentru rezolvarea ecuației, Planck presupune $z_+ = z_- = z$, concentrații ionice mari și grosimi δ mari ale membranei, ajungînd la concluzia electroneutralității membranei, chiar dacă intensitatea $\mathcal{S}$ a cîmpului nu este constantă. Goldman consideră drept membrane subțiri, concentrațiile ionice mici și ajunge la concluzia constanței cîmpului $\mathcal{S}$, chiar dacă în membrană nu există electroneutralitate. Este greu să se decidă, fără a recurge la date experimentale, care din teorii este mai bună. Chiar dacă se consideră parametrii experimentali, prezența canalelor pentru transportul ionilor constituie elemente de interferență greu de elucidat. Pe baza unor calcule, se poate arăta, de exemplu, că în canale, concentrația ionilor K^+ este cu cca 3 ordine de mărime mai mare ($1{,}5 \cdot 6 \cdot 10^{-3}$M), decît în membrană ($5 \cdot 10^{-6}$M). Se știe că, în condiții de repaus, conductivitatea membranei este preponderent datorată ionilor K^+ și că, în regim dinamic (de excitare), ea devine de cca 20 ori mai mare. Din aceste motive, se poate conchide că nici aproximația lui Planck și nici a lui Goldman nu sînt satisfăcătoare decît pentru electrodifuzia monodimensională în membrane uniforme, lipsite de canale, și că ele sînt departe de a reflecta realitatea extrem de complicată din membranele celulelor animale. Cu toate acestea, ecuația lui Goldman este utilizată de neurofiziologi, deoarece oferă o informație aproximativă despre $\Delta\Phi$ din membrană, care este comparabilă cu valoarea calculată (tot aproximativ) cu ecuația lui Nernst. Teoria vitezelor absolute se poate aplica atît canalelor, cît și membranelor omogene; ionii se consideră săltînd de la un punct la altul, iar viteza de salt se poate exprima cu ajutorul formalismului teoriei complexului activat. Frecvența de salt este:

$$k_+ = \frac{kT}{h}\exp\left[\left(-G^{\neq} \pm \frac{z\mathcal{F}\lambda}{2}\frac{d\Delta\Phi}{dx}\right)\Big/RT\right]$$

unde λ simbolizează distanța dintre centrele între care are loc saltul. Atunci cînd potențialul de repaus este diferit de potențialul de echilibru al unei specii ionice, se înregistrează un transport net din acea specie ionică, prin membrană, echivalent cu o intensitate de curent I_i, exprimată de ecuația Goldman-Katz:

$$I_i = e_0 D_i \rho\left(\frac{c - c_0\exp(\eta\delta)}{1 - \exp(\eta\delta)}\right)$$

unde $\eta = \mathcal{F}\, e_0/kT = e_0(\Phi_0 - \Phi_\delta)/\delta$

Potențialul de acțiune (fig. 6). Cea mai importantă proprietate a membranei celulei nervoase o constituie capacitatea de a transmite informații în organismul animal prin modificări pulsatorii ale potențialului de membrană. Fenomenul excitării este de tipul „tot" sau „nimic" și se caracterizează printr-un prag. De exemplu, potențialul de membrană al unui axon de caracatiță, în stare de repaus, este cuprins între -50 și -70 mV și este legat de potențialul de echilibru al ionilor K^+, pe cînd potențialul de acțiune are o înălțime de $+50$ mV și se datorește transportului ionilor Na^+. Goldman explică acest salt pe baza modificării de permeabilitate relativă a membranei față de ionii K^+ și Na^+ și a constantelor de difuzie diferite. Dacă electrodul care declanșează potențialul de ac-

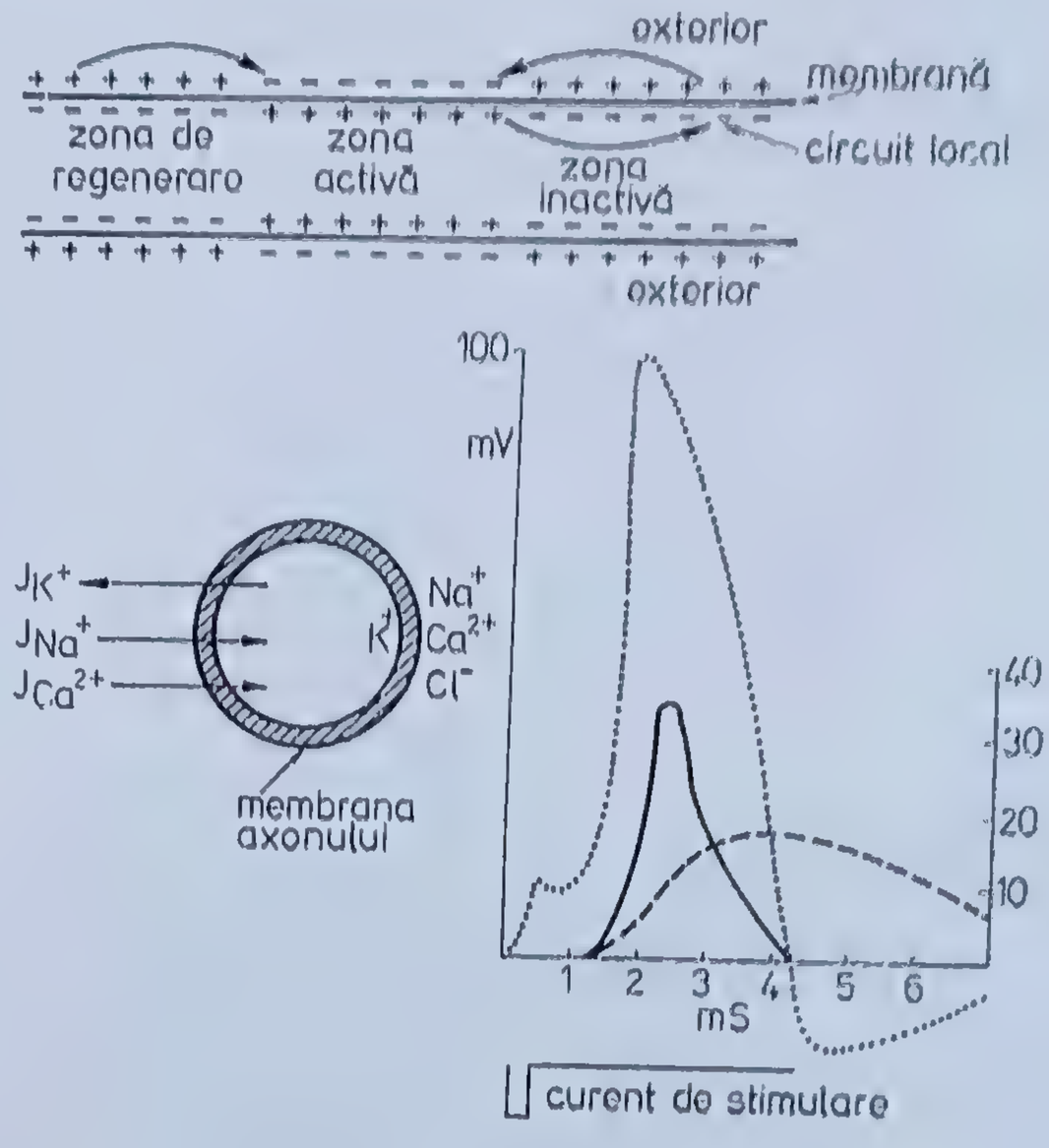


Fig. 6. Potențial de acțiune.

țiune al nervului se extinde pe tot parcursul nervului, acesta se poate depolariza simultan. Dacă electrodul se întinde pe un parcurs mai redus, declanșarea depolarizării are loc numai în zona adiacentă electrodului, dar ea se poate extinde de-a lungul gradientului de potențial longitudinal din axon și, dacă e capabilă de o polarizare critică (limită inferioară), se creează condiții pentru „aprindere" și aria depolarizată se răspîndește de-a lungul axonului, rezultînd potențialul de acțiune propagat. Este demn de menționat faptul că, încă în 1850, Helmholtz a determinat viteza de deplasare a impulsului nervos, $\sim$30 m/s. Axonul, formație dezvoltată exagerat după o dimensiune, poate avea sau nu un înveliș de mielină. Atunci cînd acesta există, se constată întreruperi, din loc în loc, zonele neacoperite numindu-se noduri Ranvier și situîndu-se la 50—1500 μm unul de celălalt. Potențialul de acțiune traversează axonii printr-un fenomen extrem de eficient (salturi de la un nod la altul), ceea ce explică și consumul modest de energie, reclamat de transmiterea influxului nervos. Hodgkin și Huxley au elaborat o teorie interesantă despre potențialul de acțiune V. Asimilînd axonul cu un cilindru, ei ajung la următoarea ecuație:

$$\frac{a}{2\rho v^2}\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = C\frac{\partial V}{\partial t} + g_{Na}(V - V_{Na}) + g_k(V - V_K) + g_L(V - V_L)$$

unde a este raza axonului, ρ rezistivitatea axoplasmei, v viteza de conducție, V potențialul de acțiune, C capacitatea membranei raportată la unitatea de arie, iar g_i conductanțele speciilor ionice i. Noutatea teoriei lui Hodgkin-Huxley constă în considerarea conductanțelor g_i, dependente de

potențial și timp; g_i nu este funcție instantanee de V și, dacă acesta din urmă se modifică brusc, g are un răspuns dependent de timp. Tratarea matematică a fenomenului permite evidențierea cursei temporale a deschiderii canalelor, dependentă de voltaj, și a controlului închiderii spontane a canalelor. Se definesc, astfel, niște constante de timp, specifice unei temperaturi date și unei varietăți de nerv.
În realitate, existența sarcinilor de pe membrană împiedică tratarea simplă, teoretică, a legăturii dintre potențialul de transmembrană și g (fig. 7). Se vede că, și în cazul cînd

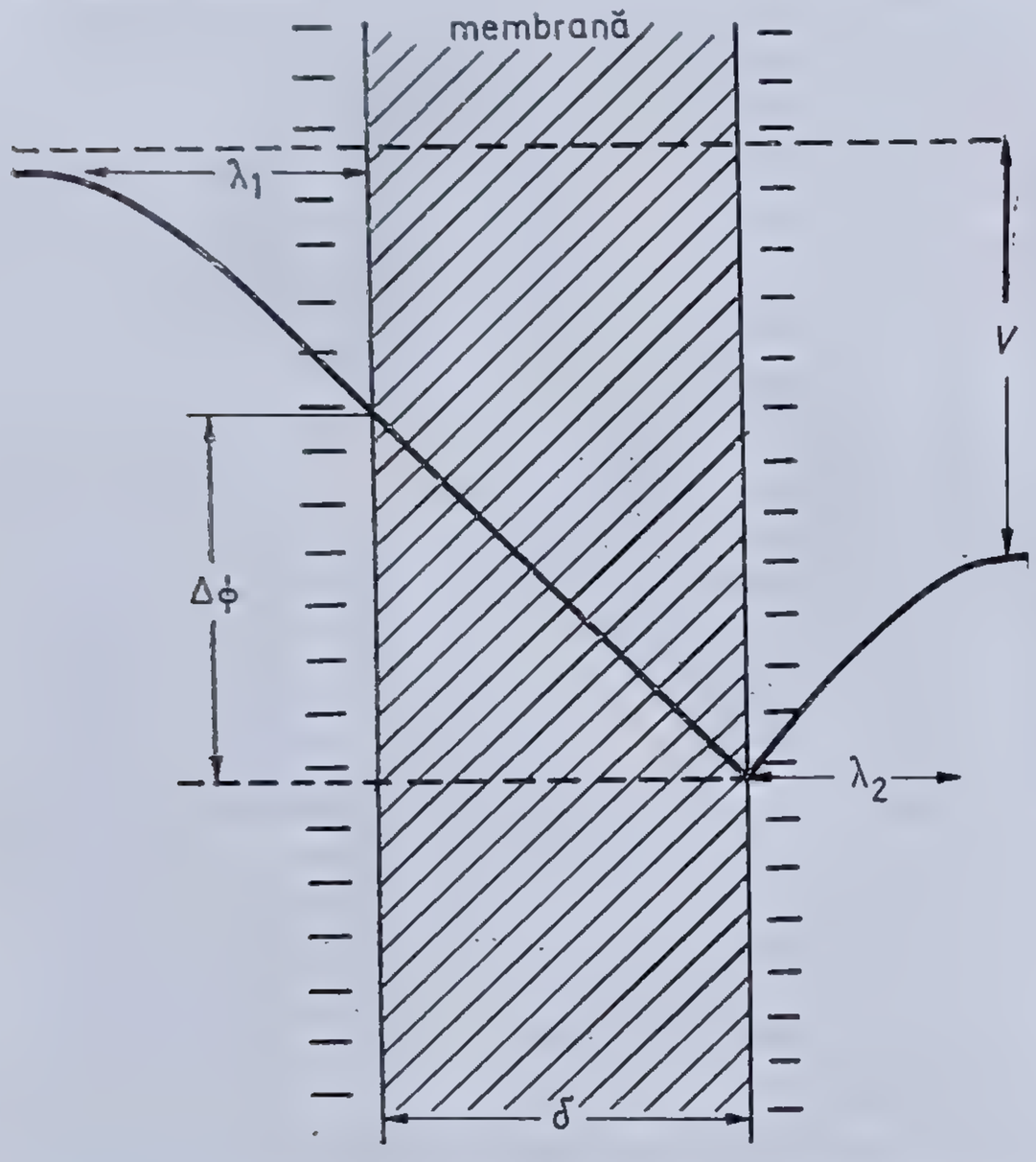


Fig. 7. Membrana nervului și sarcinile negative fixate pe exteriorul ei. Φ diferă de diferența de potențial V dintre citoplasmă și fluidul extracelular.

diferența de potențial V dintre citoplasmă și lichidul extracelular (așa-numitul potențial de transmembrană) se anulează, căderea de potențial $\Delta\Phi$ din membrană păstrează o valoare finită. Potențialul V este o mărime accesibilă experimental, exprimînd, într-o bună aproximație, diferența dintre potențialele electrochimice ale celor două faze, situate de-o parte și de alta a membranei; dimpotrivă, $\Delta\Phi$, potențialul Galvani, nu este accesibil determinărilor absolute. Densitatea sarcinilor superficiale se poate determina pe baza teoriei lui Gouy Chapman. Pe suprafața membranei există grupe ionizabile ($-COOH$, $-NH_3^+$, $-PO_3H_2$), caracterizate prin valori individuale de pK. Dar cum ionizarea funcțiilor menționate depinde de pH, iar potențialul la suprafața membranei depinde de sarcinile superficiale, rezultă că și diferența de potențial este dependentă de pH. Dacă se cunosc valorile lui pK și suprafața, este posibil calculul potențialului, în funcție de pH-ul mediului ambiant. În privința mecanismului intim (molecular) al excitării, se pot reține următoarele explicații:
— excitarea s-ar datora unui fenomen cooperativ, asemănător cu schimbarea de fază, declanșat de atingerea unei anumite concentrații a ionilor mono- și divalenți;
— intervenția unor cîmpuri electrice intense, sau depolarizarea rapidă de la cîmpuri intense, este soldată fie cu reorientarea dipolilor, fie cu ionizarea unor electroliți slabi, printr-un efect Wien. Cea dintîi este valabilă pentru membranele schimbătoare de ioni sintetice și pare hazardată extrapolarea ei la membranele celulelor animale. În schimb, transferul ionilor mici (protoni), sugerat în soluții de proteine, ar părea mai potrivit cu excitarea nervoasă, decît reorientarea unor molecule mari, cu atît mai mult cu cît el este dependent neliniar de intensitatea cîmpului. În sfîrșit, trebuie menționate și procesele întîmplătoare care constituie zgomotul de fond în determinările bioelectrochimice. Se pot menționa zgomotele provenind de la membrane în repaus, fluctuațiile de prag (asociate cu statistica depolarizării critice pentru declanșarea „aprinderii" și cu o anumită latență între pulsul de depolarizare și instalarea potențialului de acțiune) și zgomotele ce se manifestă sub formă de fluctuații de potențial, în urma acțiunii acetilcolinei.
V. și *Bioenegetica*

Bibl.: Benga, G., *Biologia moleculară a membranelor cu aplicații medicale*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1979. Bockris, J. O. M., Bonciocat, N., Gurmann, F., *An Introduction to Electrochemical Science*, Wykeham Publications Ltd., London-Winchester, 1974; Macovschi, E., *Natura și structura materiei vii*, Ed. Academiei R.S.România, București, 1972.

BIOENERGETICĂ (termodinamică biologică), știință provenită din îmbinarea energeticii cu biologia celulară, biofizica și biochimia, care studiază transformările energiei în cadrul unităților sau sistemelor biologice. **B.** are la bază proprietatea sistemelor vii de a transforma și utiliza diferitele forme de energie, fenomen care conduce în final la supraviețuirea, conservarea și evoluția speciilor. Cu toate că sistemele vii au o structură foarte complexă și că aceasta este proprie unei mari varietăți de animale, plante și microorganisme caracterizate printr-un înalt grad de interdependență, **B.** este guvernată de cele două legi ale termodinamicii (conservarea energiei și evoluția spontană în sensul creșterii entropiei). **B.** a luat naștere ca știință în anul 1842, cînd R. Mayer (independent de J. P. Joule) a descoperit legea conservării energiei, pe care a asociat-o cu calculul echivalentului mecanic al căldurii, stabilind faptul că fondul energetic al tuturor proceselor care se petrec în organismele animale se găsește în alimente. Experimentările din domeniul calorimetriei realizate la începutul secolului XX au confirmat această teorie. Deși stabilizarea conceptului de **b.** a fost relevat în mod științific pentru prima dată în contextul alimentației, veriga primară a circuitului bioenergetic este reprezentată de formele de viață fotosintetizante, la care, în mod direct, dependența energetică este condiționată de Soare. În acest sens, viața există și evoluează datorită sursei de energie liberă (entropie negativă) oferită de Soare. O însemnată parte a radiației solare este „stocată" într-o formă chimică stabilă de către organismele vegetale, prin procesul de fotosinteză. Pe baza acestei „stocări de energie", plantele sînt capabile să asigure fondul energetic necesar și pentru formele de viață heterotrofe. Pentru a exista și produce energie, omul consumă zilnic cca 3 000 kcal (echivalent cu 145 W) sub formă de hrană, cifră care raportată la 4×10^9 oameni pe planetă reprezintă 4×10^{11} W, putere asigurată prin producția agricolă. C. Slater consideră că viața modernă necesită cantități de energie de 20—100 ori mai mari, realizate în mare măsură pe baza exploatării altor forme de energie. Pentru **b.**, energia solară reprezintă singura sursă accesibilă și de durată nelimitată. Energia luminoasă absorbită de celulele plantelor verzi este transformată în energie chimică utilizată în formarea componenților plantelor și a obținerii unei cantități cît mai mari de biomasă vegetală. Celulele animalelor oxidează produșii vegetali, obținînd astfel energia chimică pe care o folosesc în metabolismul celulelor. În ambele tipuri de celule transformările au loc eficient, rapid, fără zgomot, la temperaturi, presiuni și volume controlate. Energia solară captată de cloroplaste și energia chimică conservată de celulele animale sînt transformate într-un flux electronic de-a lungul unui lanț de molecule proteice purtătoare de electroni. Pe măsură

ce electronii bogați în energie parcurg acest lanț, se produce pe de o parte o pierdere de energie, iar pe de alta o conservare a energiei chimice în legăturile fosfat din ATP. Aceasta transportă energia liberă la organele celulare specializate, în vederea sintezei proteinelor, a acizilor nucleici, lipidelor și a celorlalte materiale celulare. În timpul acestor procese, ATP-ul se hidrolizează la ADP + Pi, eliberînd ~7 ADP-ul este refosforilat cu înmagazinare de energie, generînd în cadrul ciclului bioenergetic continuu din celule o nouă moleculă de ATP. Conversia bioenergetică, prin lanțul de electroni, la energia înmagazinată în ATP-ul celulelor verzi se realizează prin fosforilare fotosintetică, iar la nivelul celulelor animale prin fosforilare oxidativă. Aceste activități vitale de transformare bioenergetică au loc la nivelul membranelor cloroplasmatice sau mitocondriale, moleculele de enzime avînd rol de biocatalizatori ai reacției. Sistemele implicate în bioconversia energiei constau din lanțuri lungi de molecule transportoare de electroni, incluzînd flavoproteine, citocromi, proteine cu Fe—S. Funcționarea acestor lanțuri transportoare de electroni este legată de activitatea unor enzime (v. și *Enzime*) care folosesc energia eliberată de purtătorii de electroni pentru a transforma ATP în ADP și fosfat. Aceste proteine transportoare de energie și ATP-ul reprezintă fundamentul tuturor formelor de viață. Componenta tehnologică a b., biotehnologia (v. și *Biotehnologie*), operează pe baza unor fluxuri bioenergetice, procese controlate de om.
V. și *Bioelectrochimie*, *Biotehnologie*.

BIOGAZ, termen colectiv pentru un amestec de gaze constînd din 60% metan, 40% dioxid de carbon, urme de hidrogen sulfurat, rezultat în urma fermentației („digestiei"), proces în care intervin succesiv mai multe grupe de microorganisme, responsabile de pregătirea condițiilor și elementelor necesare biosintezei metanului de către bacteriile metanogene. Rezultat al unui tip specific de metabolism bacterian, procesul de metanogeneză se întîlnește adesea în mediile naturale, ori de cîte ori un substrat organic suferă o descompunere în condiții de anaerobioză. Apariția așa-numitelor „focuri de baltă" (aprinderea accidentală a metanului produs) a stîrnit interesul nu numai pentru cunoașterea mecanismului biochimic al acestui proces și a factorilor care îl influențează, ci și pentru efectul practic al utilizării acestui gaz drept combustibil pentru nevoile civilizației moderne, aspect care se conturează pregnant în contextul actualei problematici energetice, impunînd ample programe de cercetare biotehnologică (V. și *Biotehnologie*). Obținerea unor rezultate promițătoare a condus la concluzia că producerea pe cale microbiologică a metanului furnizează un biocombustibil eficient, realizînd în același timp, în funcție de natura substratului supus conversiei, depoluarea mediului și producerea de îngrășăminte sau aditivi de furajare valoroși. Randamentul transformărilor biochimice complexe de la macromolecule organice diverse la metan depinde atît de valoarea raportului între diferitele grupe fiziologice de microorganisme, cît și de evoluția relațiilor ecologice între acestea, sub influența unor parametri fizico-chimici. Complexul proces de fermentație anaerobă debutează cu degradarea macromoleculelor organice complexe (celuloză, hemiceluloze, lignină, substanțe proteice) la glucoză, fructoză, peptide, protide, aminoacizi (stadiul hidrolitic), de către microorganisme heterotrofe aerobe. Pe măsura scăderii concentrației de oxigen, locul proceselor de putrefacție oxidativă este luat de procesele de fermentație, modificîndu-se componența specifică a bacteriilor, cele aerobe fiind înlocuite cu cele microaerofile și facultativ anaerobe. Aceasta corespunde instalării așa-numitei „faze acide", proces în urma căruia rezultă acizi organici simpli, alcooli cu moleculă mică, CO_2, H_2, H_2S. Din punct de vedere microbiologic, această fază se caracterizează prin predominarea grupelor de bacterii anaerobe, microaerofile și anaerobe stricte. Faza de biosinteză a metanului de către bacterii metanogene include fie decarboxilarea acizilor organici volatili la metan și dioxid de carbon, sau oxidarea și, apoi, decarboxilarea unor alcooli cu moleculă mică, fie reducerea dioxidului de carbon la metan, cu ajutorul hidrogenului gazos sau a altor surse organice donatoare de electroni. Deși folosirea deșeurilor organice ca „forță motrice" este de mult cunoscută, de-abia în perioada de după cel de al doilea război mondial s-a inițiat o acțiune pe scară mai largă de prelucrare a gunoaielor și a unor subproduse agricole, obținîndu-se biogaz și îngrășăminte. Odată cu declanșarea crizei energetice, specialiștii din întreaga lume sînt preocupați să reintroducă în circuit noi surse de reziduuri organice, din care să se obțină gaze combustibile de fermentație, cu ajutorul unor microorganisme de înaltă productivitate. Substratele supuse bioconversiei metanogene sînt de tipul: nămoluri biologice, rezultate de la epurarea apelor reziduale, gunoi de grajd (313 l biogaz/kg substanță uscată), dejecții animaliere (195 l/kg substanță uscată), reziduuri agricole (175—190 l/kg substanță uscată), biomasă acvatică (200—300 l/kg substanță uscată). Urmărirea evoluției preocupărilor în domeniul producerii de biogaz și a utilizării acestuia drept combustibil conduce la necesitatea trecerii de la experimente, deși eficiente, „artizanale" la procese dirijate, în sensul obținerii de randamente eficiente, constante, controlabile, reproductibile.

BIOMASĂ, unitate biologică cu grad avansat de complexitate biochimică, potențial purtătoare de substanță refolosibilă și energie. Existente filogenetic odată cu apariția vieții pe Pămînt, diferitele categorii de b. — microbiană, vegetală și animală — au fost reprezentate inițial prin forme sălbatice cu randamente de creștere și productivități reduse. Odată cu sporirea necesităților de hrană și confort, omul a acționat în mod creator asupra biomasei ca accept general, elaborînd tehnologii de creștere intensivă soldate cu productivități din ce în ce mai ridicate. De asemenea, au fost realizate și sînt încă în curs de definitivare cercetări și tehnologii menite să producă tipuri noi de b. structurate calitativ și cantitativ, în funcție de necesitățile vieții moderne. În acest fel, pe lîngă noțiunea de b. agricolă, cunoscută încă din perioada *Vedelor* indiene, a apărut la sfîrșitul deceniului 3 al secolului nostru și aceea de b. chimizabilă. Limita tehnologică de prelucrare a acestor componente este diversificată în funcție de domeniul de utilizare: industria alimentară, industria forestieră și constructoare. B. chimizabilă, denumită în principal și fitomasă, cuprinde categoriile: b. lignocelulozică, alcătuită din plante lemnoase obținute în culturi energetice cu producții de peste 60 t/ha/an și întrebuințată în tehnologiile de fabricare a alcoolilor și proteinelor furajere; b. amidonoasă și inulinică, de tipul cartofului și topinamburului, caracterizată prin producții cuprinse între 20—80 t/ha/an și utilizată în biotehnologiile fermentative de fabricare a alcoolilor și proteinelor; b. acvatică obținută în culturi intensive cu producții cuprinse între 1,5—3 t/ha/zi și exploatate în special pentru realizare de biogaz, alcooli și proteine furajere; b. rezultată ca deșeu agricol și valorificată în funcție de caracteristicile fizico-chimice, la furfurol, metanol, etanol, proteină etc., b. menajeră, utilizată în mod special în tehnologiile de obținere a biogazului. Toate aceste categorii de b. pot fi gazeificate și chimizate ulterior. Diferitele categorii de b., inclusiv cea agricolă, condiționate și amendate cu diferiți ingredienți, constituie substrate sau medii de cultură pentru exploatarea tehnologică a microorganismelor industriale. Pornind de la aceste substrate alcătuite din categorii variate de b. metabolizată de tulpini microbiene specifice din punct de vedere al activității enzimatice, se realizează în condiții biotehnologice controlate (v. și *Biotehnologie*) o gamă largă de produse de biosinteză din categoria aminoacizilor (v. și *Aminoacizi*), vitaminelor (v. și *Vitamine*), preparatelor enzimatice (v. și *Enzime*) etc.

BIOTEHNOLOGIE, reprezintă aplicația integrată a microbiologiei, biochimiei și tehnologiei, cu scopul de a realiza utilizarea tehnică a potențialului bioenergetic (v. și *Bio-*

energetici) existent în microorganisme, culturi de celule și părți ale acestora. A fost denumită de Federația Europeană de Biotehnologie (F.E.B.) „sfidare tehnică a viitorului". Deși preocupări biotehnologice există de multă vreme prin controlarea unor procese fermentative, **B.**, în accepțiunea ei modernă, apare în anul 1943, odată cu dezvoltarea industriei de antibiotice. În ultimele trei decenii, odată cu realizarea aparaturii de laborator de mare performanță, a fost posibilă abordarea studiilor de inginerie genetică. Acestea au avut drept rezultat obținerea unor mutante microbiene înalt productive, destinate conducerii proceselor moderne de bioconversie. De asemenea, realizarea unor imobilizări și cuplări de enzime (v. și *Enzime*) a pus bazele tehnologiilor de biocataliză. Domeniul de acțiune al **B.** este deosebit de larg. El cuprinde: 1. biotehnologii enzimatice (v. și *Enzime*) de reducere a consumurilor energetice; 2. biotehnologii de producere și conversie a biomasei la alcooli carburanți (v. și *Alcooli*), proteine (v. și *Proteine*), biogaz (v. și *Biogaz*), și principii active; 3. bioproducerea fotosintetică a hidrogenului; 4. biotehnologii extractive microbiene; 5. biotehnologii cu aplicații în industria chimico-farmaceutică și medicină; 6. biotehnologii de epurare; 7. biotehnologii de fertilizare a solului. Toate procesele de biosinteză se realizează în reactoare biochimice (v. și *reactoare biochimice*) automatizate, în care parametrii tehnologici se modifică continuu prin avansarea procesului.

BIOTIT, mică feromagneziană de tip $K(Mg, Fe)_3[Si_3AlO_{10}][OH, F]_2$ de culoare brună sau neagră, uneori cu nuanță portocalie-roșietică-verzuie, cristalizată în sistemul monoclinic, clasa prismatică. Habitusul cristalelor este tabular, pseudohexagonal, deseori columnar, piramidal. Cristalele mari au uneori o structură zonară iar macle se formează după legea micelor. Se întîlnește în mase compacte foioase și granulare-solzoase. Nu este transparent sau translucid, are luciu sticlos și este sidefos. Duritatea 2—3, *d* 3, 02—3,12, clivaj perfect după (001), foițele subțiri fiind elastice și flexibile. Se topește greu transformîndu-se într-o sticlă neagră sau cenușie. Reacționează greu cu acidul clorhidric, dar se descompune complet sub acțiunea acidului sulfuric, separînd silice scheletiformă albă. Este componentul principal al rocilor eruptive (granit, diorit etc.). Sub formă de cristale mari se găsește în filoanele pegmatitice. Se întîlnește și asociat cu muscovitul, cu care formează concreșteri paralele, zonare, fisurile de clivaj trecînd prin ambele mice fără întrerupere. **B.** este foarte răspîndit în unele roci metamorfice (șisturile cristaline, în special în gnais). Prin eroziuni trece în aluminiu, depunîndu-se pe suprafața sedimentului spălat, sub formă de solzi, denumiți în limbaj popular „aurul pisicii". Fiind rezistent la lumină, apă, căldură și numeroși agenți chimici și fiind totodată un izolator electric și un decorator bun, se utilizează ca material de umplutură în vopsele pentru exterior (cel măcinat pe cale umedă) și în vopsele pentru interior (cel măcinat pe cale uscată ori micronizată), precum și în vopselele rutiere, reflectorizante. În cantități mari se folosește în hîrtiile lăcuite (ameliorează lucrul), în materiale plastice (rășini poliesterice și epoxidice), la izolația cablurilor electrice și la fabricarea anvelopelor de cauciuc, cărora le reduce abraziunea, îmbătrînirea și penetrația aerului. Se mai numește *mică neagră.*

Bibl.: Betehtin, A. S., *Curs de mineralogie*, Ed. Tehnică, București, 1953 (trad. din limba rusă); Orban, N., *Pigmenți anorganici*, Ed. Tehnică, București, 1974.

BIOXID DE CARBON v. **DIOXID DE CARBON.**

BIOXID DE SULF v. **DIOXID DE SULF.**

BIOXID DE TITAN v. **ALB DE TITAN.**

BIREFRINGENȚĂ v. **POLARIZARE.**

BISFENOL A, $(HOC_6H_4)_2C(CH_3)_2$, cristale albe neclare sau prismatice, masa mol. 228,27, p.t. 157,25°C, p.f. 252°C/13 mm Hg, căldura de formare la 25°C: —1868,2 ± 0,4 kcal/mol, solubil în metanol (67,1%), etanol (60,6%), butanol (77,5%), eter etilic (30,8%), dicloretan (3,5%). Pentru prima dată a fost obținut în 1891 de Dianin prin interacțiunea fenolului cu acetona în prezență de acid clorhidric. Fabricarea industrială a început după ce Beatty a arătat că polimerii obținuți din **b.** și formaldehidă se deosebesc prin transparență și rezistențe mecanice deosebite. În Germania producerea industrială a început în 1923 de către firma Chemische Werke Albert, **b.** fiind utilizat la fabricarea rășinilor fenol-formaldehidice modificate, cunoscute sub denumirea de „Albertols". Se poate obține prin condensarea fenolului cu acetonă, cu hidroperoxid de cumen, cu *p*-izopropenil-fenol, prin reacția fenolului cu 2-clor-propenă sau cu acetat de izopropenil. Industrial, **b.** se obține prin condensarea fenolului cu acetona utilizînd acidul sulfuric sau clorhidric ca agenți de condensare și mercaptani sau acid tioglicolic drept catalizatori. Ca produși secundari se formează 2,4'-dihidroxi-difenil-propan (p.t. 109—110°C), 2,4-bis-(*p*-hidroxi-cumil)-fenol (p.t. 180°C), 2,2-dimetil-4-*p*-hidroxi-fenil-4-metil-croman (p.t. 158°C), 2,2'-dihidroxi-difenil-propan etc. Pentru limitarea reacțiilor secundare și pentru mărirea randamentului se lucrează cu exces de fenol (4 : 1 molar) și la temperaturi mai scăzute (40—50°C). Procedeele moderne utilizează în calitate de agenți de condensare schimbători de ioni puternic acizi (ex. Dowex 50—X—4) în care 3—20% din grupele sulfonice sînt esterificate cu mercaptoetanol. Procesul are loc la raport molar fenol: acetonă 10 : 1, la temperatura de 70—95° C, în instalații continue și permite obținerea unui produs de puritate ridicată. Purificarea avansată a **b.** se poate realiza prin distilare în vid sau prin recristalizare din toluen sau clorbenzen. Se utilizează la fabricarea rășinilor epoxidice, a policarbonaților, a rășinilor fenol-formaldehidice modificate, precum și la obținerea unor antioxidanți pentru cauciuc și stabilizatori pentru polietilenă. Sin. *4,4'-dihidroxi-difenil-propan*; *2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-propan, dian.*

Bibl.: *Beilsteins Handbuch*, *6*, 1011, I 493; Beatty, W. A., patent S.U.A. 1225748, 1917; Greth, A., Chem-Z, Chem Appl. *91*, 357, 1967; Velea, I. și Mihail, R., *Tehnologia sintezei monomerilor*, Ed. Tehnică, București, 1966; Stille, John K. and Campbell, Tod W., *Condensation monomers*, New York, 1972.

BISMUT, Bi, element din grupa a V-a principală, *Z* 83, *A* 208,98, structura stratului electronic exterior $6s^26p^3$, prezintă stările de oxidare 3+ și 5+. Potențialele de ionizare succesivă $Bi^0 \rightarrow Bi^+ \rightarrow Bi^{2+} \rightarrow Bi^{3+} \rightarrow Bi^{4+} \rightarrow Bi^{5+}$ au valorile 7,29; 16,7; 25,56; 45,4 și 56,1 eV. Este cunoscut încă din evul mediu, sub denumirea de wismut (germană), apoi bisemutum (latină), fiind menționat de unii alchimiști (Basilus Valentinus, Libavius și alții). Combinațiile sale au fost studiate de Scheele (sec. XVIII) și apoi Davy.

Scoarța terestră conține 2×10^{-5}% în greutate **b.**, cantitate comparabilă cu conținutul în argint. **B.** natural constă dintr-un singur izotop stabil ^{209}Bi, dar se cunosc izotopi radioactivi ai **b.** care se formează în cursul dezintegrării radioactive a radiului, toriului și actiniului: ^{214}Bi(RaC), ^{210}Bi(RaE), ^{212}Bi(ThC), ^{211}Bi (AcC) și ^{213}Bi. Izotopul cel mai important ^{210}Bi se obține prin iradierea cu neutroni în reacția nucleară $^{209}Bi(n, \gamma)^{210}Bi$.

B. formează mai ales minerale de tipul sulfurilor și tiosărurilor, mai rar compuși oxidici și uneori apare în stare nativă. Apare de obicei împreună cu Sn, Pb, As, Au. Mineralele care prezintă interes pentru exploatare industrială sînt **b.** nativ, mineralele *bismutinit*, Bi_2S_3, *bismit*, Bi_2O_3, bismutit $Bi_2[OH]_4[CO_3]$, *kehlinit*, $Bi_2O_2[MoO_3]$.

Obținere. De obicei, **b.** se obține ca produs secundar în metalurgia cuprului și plumbului. La prăjirea minereurilor de cupru, **b.** trece în cenușile pulverulente și se recuperează cu ajutorul filtrelor. La rafinarea electrolitică a plumbului,

b. rămîne în șlamul anodic. Acesta se topește cu un aliaj de calciu și plumb (procedeul Betterton-Kroll) cînd se formează combinații greu fuzibile de b., care se adună la suprafața Pb topit. Rafinarea b. se face apoi pe cale pirometalurgică, umedă sau electrolitică; ultima se folosește pentru separarea b. de metale nobile. În celelalte procedee, b. se transformă în combinații cu oxigen (oxid, azotat).

Întrebuințări. B. se utilizează în tehnica nucleară ca purtător de căldură, în construcția unor aparate electronice (redresori) și în obținerea unor aliaje ușor fuzibile (tabelul 1) cu numeroase aplicații mai ales în automatizări.

Tabelul 1

Aliaje ușor fuzibile ale bismutului

Temperatura de topire °C	Compoziția aliajului %
47	Bi(44,7) + In(19,1) + Pb(22,6) + Sn(8,3) + + Cd(5,3)
57	Bi(49,4) + In(21) + Pb(18) + Sn(11,6)
70	Bi(50) + Pb(26,7) + Sn(13,3) + Cd(10)
72	Bi(33,7) + In(66,3)
79	Bi(58) + In(25) + Sn(17)
92	Bi(52) + Pb(40) + Cd(8)
96	Bi(52) + Pb(32) + Sn(16)
102	Bi(54) + Sn(26) + Cd(20)
109	Bi(67) + In(33)
125	Bi(56,5) + Pb(43,5)
139	Bi(58) + Sn(42)
144	Bi(60) + Cd(40)

Combinațiile b. se utilizează în medicină; azotatul bazic de b., dermatol (galat bazic de b.), iodura de bismutil. Oxizii se folosesc la fabricarea emailurilor și pigmenților anorganici.

Proprietăți fizice și chimice. B. este un metal alb-argintiu, cu slabe nuanțe roz, cristalizează în rețea romboedrică a 4,74 Å, α 57°14′ sau hexagonală a 4,54 Å, c 11,86 Å; raza atomică 1,82 Å, razele ionice Bi^{3+} 1,08 Å, Bi^{5+} 0,74 Å, Bi^{3-} 2,13 Å, d 9,80 (la 20°C), p.t. 271,3°C, p.f. 1 560°C, căldura specifică 0,0294 cal/gram·grad, căldura de topire 12,5 cal/g. B. este unul din cele două metale (alături de galiu) care își mărește volumul în procesul de solidificare (cu 3,32%). Conductibilitatea electrică este cea mai scăzută dintre toate metalele (cu excepția mercurului); rezistența electrică specifică 106,5 ohm. cm la 0°C, 156,5 la 100°C, 214,5 la 200°C. Este metalul cel mai diamagnetic; susceptibilitatea diamagnetică specifică $1{,}35 \times 10^{-6}$. Este fragil și se macină ușor. Se poate prelucra prin presarea pulberii. B. metalic este stabil, în aer umed acoperindu-se cu un strat protector de oxid, dar se oxidează ușor în stare topită, iar la temperaturi mai ridicate arde formînd Bi_2O_3. Nu se dizolvă în acid clorhidric și sulfuric diluat, se dizolvă ușor în acid azotic și apă regală. Se combină direct cu halogenii și sulful, formînd $BiCl_3$ (la cald) și Bi_2S_3. Aliajul Bi-Mg cu acid clorhidric formează hidrura BiH_3, gaz toxic, nestabil la temperatura camerei. *Identificare și dozare analitică.* B. aparține grupei analitice a H_2S, cu care precipită sub formă de Bi_2S_3 brună, insolubilă în acizi (HCl, HNO_3 diluat), solubilă în soluție de sulfură de sodiu cu formare de tiosăruri. Calitativ se identifică în soluție prin culoarea galbenă pe care o dă cu tioureea, galben-oranj cu iodura de potasiu, brună cu stanitul alcalin, roșie cu 2,5-mercapto-1, 3, 5-tiadiazolul. Cantitativ se determină, gravimetric, ca Bi_2S_3, $BiPO_4$, 8-oxichinolonat, volumetric, prin titrare complexometrică sau colorimetric folosind una din reacțiile de culoare citate.

Compuși. În combinațiile sale, b. manifestă gradele de oxidare −3, +1, +2, +3, +4 și +5; cele mai stabile sînt combinațiile Bi(III), care manifestă însă o pronunțată tendință de hidroliză; compușii Bi(V) sînt oxidanți puternici.

— *Halogenuri.* În treapta de oxidare +1, halogenurile BiCl, BiBr, BiI sînt puțin stabile. Dihalogenuri nu s-au obținut. Trihalogenurile sînt cel mai bine studiate. *Fluorura,* BiF_3, este insolubilă în apă, se obține prin precipitarea cu KF din soluție de nitrat de b. Hidrolizează la cald formînd BiOF. Celelalte trihalogenuri $BiCl_3$, $BiBr_3$ și BiI_3 hidrolizează ușor, formînd compuși insolubili BiOX(X = Cl, Br, I) și adiționează ioni de halogenură formînd complecși anionici $[BiX_4]^-$, $[BiX_5]^{2-}$ și $[BiX_6]^{3-}$. *Clorura,* $BiCl_3$, se obține prin clorurarea metalului sau prin dizolvare în apă regală. Este o substanță albă, p.t. 230°C, p.f. 447°C, d 4,75, solubilă în HCl cu formare de clorocomplecși $H[BiCl_4]$ și $H_2[BiCl_5]$. *Bromura,* $BiBr_3$, cristale galben-oranj higroscopice, p.t. 217°C, p.f. 453°C, d 5,7. *Iodura,* BiI_3, cristale negre nehigroscopice, p.t. 439°C, desc. 500°C, d 5,64. Se cunoaște *pentafluorura,* BiF_5, obținută din BiF_3 și fluor elementar. Compusul descris inițial ca *monoclorura de bismut,* BiCl, s-a dovedit a avea compoziție $Bi_{24}Cl_{28}$ și structură complexă, conținînd ionii $BiCl_5^{2-}$, $Bi_2Cl_8^{2-}$ și Bi_9^{5+}. Halogenurile hidrolizează ușor, formînd halogenuri de bismutil BiOX (X = Cl, Br, I) a căror structură este probabil polimeră.

— *Oxizi. Trioxidul,* Bi_2O_3, pulbere galbenă, p.t. 820°C, d 8,9, insolubil în apă și alcalii concentrate, ușor solubil în acizi. Se prepară prin tratarea soluției de nitrat $Bi(NO_3)_3$ cu exces de hidroxid de sodiu. Din soluțiile acide de săruri, amoniacul precipită *hidroxidul,* $Bi(OH)_3$, care încălzit la 100°C trece în *hidroxid de bismutil* BiO(OH). Dioxidul, Bi_2O_4, p.t. 305°C, d 5,6 este puțin studiat. *Pentoxidul,* Bi_2O_5, nu a fost izolat pur; este o pulbere brună-roșie, d 5,10, solubilă în acid clorhidric (cu degajare de clor) și în alcalii. Se formează prin oxidarea Bi_2O_3 suspendat în soluție de KOH 37%, la fierbere. Formal este anhidrida unui acid ipotetic, $HBiO_3$, ale cărui săruri alcaline, *bismutații,* $MBiO_3$ sînt cunoscute ca oxidanți puternici, folosiți în chimia analitică.

— *Sulfuri.* Se cunoaște cu certitudine doar *trisulfura,* Bi_2S_3, p.t. 685°C (cu descompunere), d 6,5—7,39; precipită la tratarea sărurilor de b. cu hidrogen sulfurat.

— *Săruri. Azotatul* $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, cristale incolore, d 2,83, începe să se descompună la 30°C, iar la 75,5°C formează un nitrat bazic de compoziție $BiO(NO_3) \cdot 0{,}5H_2O$. Hidrolizează în apă formînd săruri bazice. Se obține prin dizolvarea b. metalic în acid azotic și evaporarea soluției. *Sulfatul,* $Bi_2(SO_4)_3$, d 6,82, p.t. 710°C, se obține prin încălzirea la 350°C a sulfatului acid $Bi_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ preparat prin dizolvarea b. metalic în acid sulfuric concentrat. *Sulfatul de bismutil,* $(BiO)_2SO_4 \cdot 2H_2O$, se obține din soluții sulfurice de săruri de b. la cald. *Percloratul,* $Bi(ClO_4)_3 \cdot 5H_2O$, se obține dizolvînd oxidul în acid percloric concentrat; hidrolizează ușor formînd un perclorat bazic $(BiO)ClO_4 \cdot 4H_2O$. Deși sărurile bazice sînt formulate ca săruri de bismutil, cationul BiO^+ nu există în stare monomeră; de fapt e vorba de specii polinucleare complexe.

— *Combinații complexe.* B. formează halogenocomplecși de tipul $M_3[BiX_6]$, $M_2[BiX_5]$ și $M[BiX_4]$, de exemplu cu X = Br. În stare solidă în toți acești compuși, b. este hexacoordinat, octaedric; ultimii doi conțin catene poli-

mere cu punți de halogen. Se pare că în soluție clorhidrică există ionii mononucleari $[BiCl_4]^-$, $[BiCl_5]^{2-}$ și $[BiCl_6]^{3-}$, precum și analogii cu brom și iod. În soluție apoasă sărurile de **b.** conțin cationi complecși ; existența ionului $[Bi(H_2O)_6]^{3+}$ este nesigură, dar au fost puși în evidență cationi polinucleari $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ și $[Bi_6O_6(OH)_3]^{3+}$. Sărurile duble sînt combinații complexe, în care **b.** coordinează diverși anioni oxigenați, ca de exemplu $K[Bi(SO_4)_2]$, $K_3[Bi(SO_4)_3]$, $Cs_3[Bi(NO_3)_6]$ și $K_3[Bi(S_2O_3)_3]$.

— *Compuși organometalici.* **B.** formează derivați organici mai ales în stare trivalentă, dar se cunosc compuși cu 4 sau 5 legături Bi — C. Derivații **b.** trivalent sînt cei mai stabili. Printre compușii care conțin numai legături bismut-carbon se pot menționa *bismutinele* BiR_3, *sărurile de bismutoniu*, $[BiR_4]^+X^-$, derivații pentaarilici BiR_5 ($R = C_6H_5$). Compușii BiR_3 se prepară prin reacția dintre **b.** metalic și derivați diorganomercurici, sau din trihalogenuri și reactivi Grignard sau LiR. Compușii pentasubstituiți se obțin prin folosirea reactivilor litiuorganici :

$$R_3BiCl_3 + 2\,LiR \rightarrow BiR_5 + 2\,LiCl$$

Sărurile de bismutoniu se prepară prin scindarea pentaderivaților cu acizi :

$$BiR_5 + HCl \rightarrow [BiR_4]^+Cl + RH\ (R = C_6H_5)$$

Se cunosc derivați funcționali bismutorganici, printre care cei mai importanți sînt halogenurile R_2BiX, $RBiX_2$ și R_3BiX_2($X = Cl, Br, I$). Halogenurile de diarilbismut au acțiune strănutătoare puternică.

Bibl.: Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. II, *Nemetale*, Ed. Tehnică, București, 1972, p. 908 ; Marcu, G., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1976 ; Haiduc, I., *Chimia compușilor metalorganici*, Ed. Științifică, București, 1974.

BISULFAȚI v. HIDROGENOSULFAȚI.

BITUM, amestec complex de hidrocarburi grele, predominant aromatice, care conține și molecule polare cu sulf, oxigen, azot și urme de metale. S-a stabilit că **b.** sînt formate dintr-un sistem coloidal constituit din asfaltene, rășini și uleiuri. În nord-estul Egiptului, săpăturile arheologice au scos în evidență urme de **b.** cu o vechime de peste 3 000 de ani. Date arheologice vorbesc despre folosirea **b.** pe teritoriul României din mileniul I al erei noastre, fiind cunoscut în cetățile getice din veacul I î.e.n. **B.** este un produs solid sau semisolid de culoare neagră, uneori cu nuanța verde sau brună, cu proprietăți adezive deosebite. Se găsește în natură sub formă naturală (la consistența menționată), numit **b.** natural sau amestecat cu hidrocarburi ușoare formînd țițeiul, din care se obține prin distilare sub vid și se numește **b.** distilat. **B.** se mai poate obține prin operații de extracție cu solvenți din reziduurile de distilare a țițeiurilor sau prin operația de oxidare a acestora fie ca atare, sau în amestec cu alți componenți (extracte aromatice, pudrete de cauciuc etc.). Prin distilarea gudroanelor obținute în procesul de cocsificare a cărbunilor se obține **b.** de distilare cracat, denumit în țara noastră „smoală". Actualmente, cantitatea cea mai mare de **b.** se obține din reziduuri petroliere prin oxidare, extracție cu solvenți sau distilare. Calitățile fizico-chimice ale acestuia au făcut din **b.** un material de importanță deosebită. Astfel, posedă proprietăți adezive la materiale uzuale, ca : piatră, beton, sticlă, lemn, metal etc., este un izolant electric și termic foarte bun, este ductil, este insolubil în apă, dar prezintă posibilitatea obținerii emulsiilor cu apa, este solubil în solvenți. Este rezistent la majoritatea agenților chimici. Din punct de vedere mecanic se comportă ca un material plastic sau elastic. **B.** se caracterizează prin proprietăți fizico-chimice simple, corelate cu proprietățile mecanice și de comportare în diferitele utilizări industriale. Penetrația reprezintă adîncimea de cufundare în **b.** a unui ac de o anumită formă și sub o anumită sarcină, în condiții determinate. Penetrația se exprimă în zecimi de milimetri. Penetrația variază cu temperatura de lucru, timpul de acționare a masei și cu masa ce acționează asupra acului. Pentru un amestec de două **b.** penetrația se determină cu o ecuație de forma :

$\log P = a \log P_1 + b \log P_2$ unde : a și b sînt procentele din cele două bitumuri, iar P_1 și P_2 penetrațiile respective. Punctul de înmuiere este temperatura la care o porțiune de **b.**, introdusă într-un inel, în condițiile stabilite de standard, se înmoaie suficient ca să permită trecerea prin inel a unei bile de un anumit diametru și greutate. Punctul de înmuiere al unui amestec de două **b.** suflate se poate calcula cu o ecuație de forma $T = \alpha T_1 + \beta T_2$ unde : α și β sînt procentele de amestec ale celor două **b.** iar T_1 și T_2 punctele de înmuiere respective. Ductilitatea este lungimea în centimetri a firului de **b.** în momentul ruperii unei probe de **b.** în formă de opt, cu o viteză de 5 cm/minut, la o temperatură dată și indică proprietățile de întindere ale acestuia. Alte proprietăți ce se urmăresc sînt : punctul de rupere Fraass (care dă indicații asupra comportării bitumului la temperaturi scăzute), conținutul de parafină, solubilitatea în sulfură de carbon, pierderi prin evaporare la 163°C timp de 5 ore etc. Corelația dintre punctul de înmuiere și penetrație este dată de indicele de penetrație, IP, și prezintă susceptibilitatea **b.** la variațiile de temperatură. Astfel, **b.** pot fi **b.** cu susceptibilitate mare care au IP negativ (−5 la −2) și provin din materii prime din procese distructive (cracate) ; **b.** cu susceptibilitate medie cu IP cuprins deobicei între −2 și +2, de ex. **b.** de drumuri ; și cu susceptibilitate mică, cu IP > + 2, de ex. **b.** obținute prin procedeul de oxidare cu aer și folosite în lucrările de construcție. Permeabilitatea apei în **b.** este foarte mică, de ordinul 1.10^{-8} grame pe centimetru grosime, pe centrimetru pătrat și pentru diferența de presiune de 1 mm Hg. Ea depinde de mai mul i factori, cei mai importanți fiind penetrația și temperatura. Tensiunea superficială variază puțin cu diferitele tipuri de **b.**, valorile medii ale acesteia fiind de cca $33 . 10^{-3}$ N/m la 25°C, de $29 . 10^{-3}$ N/m la 100°C și de $26 . 10^{-3}$N/m la 150°C. Tensiunea critică de suprafață variază între $25{,}7 . 10^{-3}$ și $30 . 10^{-3}$ N/m. Energia superficială totală pentru toate tipurile de bitumuri este de cca $5 . 10^{-2}$ J/m² și este independentă de temperatură. Solubilitatea **b.** în solvenți este foarte diferită de la peste 99% în benzen la cca 30—35% în acetonă. Dintre proprietățile termice se evidențiază următoarele : coeficientul de dilatare cubică, care are o valoare medie de $6 . 10^{-4}$; căldura specifică medie, care crește ușor cu temperatura, are valori medii de $1{,}71 . 10^3$ J/kg . K la 0°C, de $1{,}925 \cdot 10^3$ J/kg . K la 100°C și de $2{,}176 \cdot 10^3$J/kg . K la 200°C ; conductibilitatea termică care are o valoare medie de cca 0,15 W/m² . K și scade cu cca 15% pentru fiecare creștere de 100°C. Dintre proprietățile electrice se pot cita următoarele : rezistivitatea electrică, care pentru cele mai multe bitumuri are valori la 30°C mai mari de 10^{14} Ohmi/cm, iar la 50°C are valori mai mari de 10^{13} Ohmi/cm. Rezistivitatea scade rapid cu temperatura de înmuiere și crește cu viscozitatea **b.** Constanta dielectrică este în jur de 2,6 la 0°C și crește la 3 pentru 100°C. Rigiditatea dielectrică este mai mică pentru **b.** cu penetrație mare (puncte de înmuiere mici) și mai mare pentru **b.** cu penetrație mică. Rigiditatea scade cu creșterea temperaturii, astfel : pentru un **b.** de drumuri tip 180/200 la 20°C, rigiditatea dielectrică este de 10 kV/mm, iar la 50°C este de 5 kV/mm, pe cînd pentru un bitum de protecția conductelor, aceasta, la 20°C, este cuprinsă între 30 și 60 kV/mm, iar la 50°C este cuprinsă între 10 și 20 kV/mm. Dintre proprietățile mecanice pentru **b.** se calculează „modulul de extensie Young" sau „modulul de rigiditate longitudinală" sau pe scurt „modulul de rigiditate" (s). Acesta este independent de amplitudinea efortului, dar depinde de diferența între temperatura **b.**

mere cu punți de halogen. Se pare că în soluție clorhidrică există ionii mononucleari $[BiCl_4]^-$, $[BiCl_5]^{3-}$ și $[BiCl_6]^{3-}$, precum și analogii cu brom și iod. În soluție apoasă sărurile de b. conțin cationi complecși ; existența ionului $[Bi(H_2O)_6]^{3+}$ este nesigură, dar au fost puși în evidență cationi polinucleari $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ și $[Bi_6O_6(OH)_3]^{3+}$. Sărurile duble sînt combinații complexe, în care b. coordinează diverși anioni oxigenați, ca de exemplu $K[Bi(SO_4)_2]$, $K_3[Bi(SO_4)_3]$, $Cs_3[Bi(NO_3)_6]$ și $K_3[Bi(S_2O_3)_3]$.

— *Compuși organometalici.* B. formează derivați organici mai ales în stare trivalentă, dar se cunosc compuși cu 4 sau 5 legături Bi — C. Derivații b. trivalent sînt cei mai stabili. Printre compușii care conțin numai legături bismut-carbon se pot menționa *bismutinele* BiR_3, *sărurile de bismutoniu*, $[BiR_4]^+X^-$, derivații pentaarilici BiR_5 ($R = C_6H_5$). Compușii BiR_3 se prepară prin reacția dintre b. metalic și derivați diorganomercurici, sau din trihalogenuri și reactivi Grignard sau LiR. Compușii pentasubstituiți se obțin prin folosirea reactivilor litiuorganici :

$$R_3BiCl_2 + 2\,LiR \rightarrow BiR_5 + 2\,LiCl$$

Sărurile de bismutoniu se prepară prin scindarea pentaderivaților cu acizi :

$$BiR_5 + HCl \rightarrow [BiR_4]^+Cl + RH \ (R = C_6H_5)$$

Se cunosc derivați funcționali bismutorganici, printre care cei mai importanți sînt halogenurile R_2BiX, $RBiX_2$ și R_3BiX_2($X = Cl, Br, I$). Halogenurile de diarilbismut au acțiune strănutătoare puternică.

Bibl.: Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. II, *Nemetale*, Ed. Tehnică, București, 1972, p. 908 ; Marcu, G., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1976 ; Haiduc, I., *Chimia compușilor metalorganici*, Ed. Științifică, București, 1974.

BISULFAȚI v. HIDROGENOSULFAȚI.

BITUM, amestec complex de hidrocarburi grele, predominant aromatice, care conține și molecule polare cu sulf, oxigen, azot și urme de metale. S-a stabilit că b. sînt formate dintr-un sistem coloidal constituit din asfaltene, rășini și uleiuri. În nord-estul Egiptului, săpăturile arheologice au scos în evidență urme de b. cu o vechime de peste 3 000 de ani. Date arheologice vorbesc despre folosirea b. pe teritoriul României din mileniul I al erei noastre, fiind cunoscut în cetățile getice din veacul I î.e.n. B. este un produs solid sau semisolid de culoare neagră, uneori cu nuanța verde sau brună, cu proprietăți adezive deosebite. Se găsește în natură sub formă naturală (la consistența menționată), numit b. natural sau amestecat cu hidrocarburi ușoare formînd țițeiul, din care se obține prin distilare sub vid și se numește b. distilat. B. se mai poate obține prin operații de extracție cu solvenți din reziduurile de distilare a țițeiurilor sau prin operația de oxidare a acestora fie ca atare, sau în amestec cu alți componenți (extracte aromatice, pudrete de cauciuc etc.). Prin distilarea gudroanelor obținute în procesul de cocsificare a cărbunilor se obține b. de distilare cracat, denumit în țara noastră „smoală". Actualmente, cantitatea cea mai mare de b. se obține din reziduuri petroliere prin oxidare, extracție cu solvenți sau distilare. Calitățile fizico-chimice ale acestuia au făcut din b. un material de importanță deosebită. Astfel, posedă proprietăți adezive la materiale uzuale, ca : piatră, beton, sticlă, lemn, metal etc., este un izolant electric și termic foarte bun, este ductil, este insolubil în apă, dar prezintă posibilitatea obținerii emulsiilor cu apa, este solubil în solvenți. Este rezistent la majoritatea agenților chimici. Din punct de vedere mecanic se comportă ca un material plastic sau elastic. B. se caracterizează prin proprietăți fizico-chimice simple, corelate cu proprietățile mecanice și de comportare în diferitele utilizări industriale. Penetrația reprezintă adîncimea de cufundare în b. a unui ac de o anumită formă și sub o anumită sarcină, în condiții determinate. Penetrația se exprimă în zecimi de milimetri. Penetrația variază cu temperatura de lucru, timpul de acționare a masei și cu masa ce acționează asupra acului. Pentru un amestec de două b. penetrația se determină cu o ecuație de forma : $\log P = a \log P_1 + b \log P_2$ unde : a și b sînt procentele din cele două bitumuri, iar P_1 și P_2 penetrațiile respective. Punctul de înmuiere este temperatura la care o porțiune de b., introdusă într-un inel, în condițiile stabilite de standard, se înmoaie suficient ca să permită trecerea prin inel a unei bile de un anumit diametru și greutate. Punctul de înmuiere al unui amestec de două b. suflate se poate calcula cu o ecuație de forma $T = \alpha T_1 + \beta T_2$ unde : α și β sînt procentele de amestec ale celor două b. iar T_1 și T_2 punctele de înmuiere respective. Ductilitatea este lungimea în centimetri a firului de b. în momentul ruperii unei probe de b. în formă de opt, cu o viteză de 5 cm/minut, la o temperatură dată și indică proprietățile de întindere ale acestuia. Alte proprietăți ce se urmăresc sînt : punctul de rupere Fraass (care dă indicații asupra comportării bitumului la temperaturi scăzute), conținutul de parafină, solubilitatea în sulfură de carbon, pierderi prin evaporare la 163°C timp de 5 ore etc. Corelația dintre punctul de înmuiere și penetrație este dată de indicele de penetrație, IP, și prezintă susceptibilitatea b. la variațiile de temperatură. Astfel, b. pot fi b. cu susceptibilitate mare care au IP negativ (−5 la −2) și provin din materii prime din procese distructive (cracate) ; b. cu susceptibilitate medie cu IP cuprins deobicei între −2 și +2, de ex. b. de drumuri ; și cu susceptibilitate mică, cu IP > + 2, de ex. b. obținute prin procedeul de oxidare cu aer și folosite în lucrările de construcție. Permeabilitatea apei în b. este foarte mică, de ordinul 1.10^{-8} grame pe centimetru grosime, pe centrimetru pătrat și pentru diferența de presiune de 1 mm Hg. Ea depinde de mai mul i factori, cei mai importanți fiind penetrația și temperatura. Tensiunea superficială variază puțin cu diferitele tipuri de b., valorile medii ale acesteia fiind de cca $33 . 10^{-3}$ N/m la 25°C, de $29 . 10^{-3}$ N/m la 100°C și de $26 . 10^{-3}$N/m la 150°C. Tensiunea critică de suprafață variază între $25,7 . 10^{-3}$ și $30 . 10^{-3}$ N/m. Energia superficială totală pentru toate tipurile de bitumuri este de cca $5 . 10^{-2}$ J/m² și este independentă de temperatură. Solubilitatea b. în solvenți este foarte diferită de la peste 99% în benzen la cca 30—35% în acetonă. Dintre proprietățile termice se evidențiază următoarele : coeficientul de dilatare cubică, care are o valoare medie de $6 . 10^{-4}$; căldura specifică medie, care crește ușor cu temperatura, are valori medii de $1,71 . 10^3$ J/kg . K la 0°C, de $1,925 . 10^3$ J/kg . K la 100°C și de $2,176 . 10^3$J/kg . K la 200°C ; conductibilitatea termică care are o valoare medie de cca 0,15 W/m² . K și scade cu cca 15% pentru fiecare creștere de 100°C. Dintre proprietățile electrice se pot cita următoarele : rezistivitatea electrică, care pentru cele mai multe bitumuri are valori la 30°C mai mari de 10^{14} Ohmi/cm, iar la 50°C are valori mai mari de 10^{13} Ohmi/cm. Rezistivitatea scade rapid cu temperatura de înmuiere și crește cu viscozitatea b. Constanta dielectrică este în jur de 2,6 la 0°C și crește la 3 pentru 100°C. Rigiditatea dielectrică este mai mică pentru b. cu penetrație mare (puncte de înmuiere mici) și mai mare pentru b. cu penetrație mică. Rigiditatea scade cu creșterea temperaturii, astfel : pentru un b. de drumuri tip 180/200 la 20°C, rigiditatea dielectrică este de 10 kV/mm, iar la 50°C este de 5 kV/mm, pe cînd pentru un bitum de protecția conductelor, aceasta, la 20°C, este cuprinsă între 30 și 60 kV/mm, iar la 50°C este cuprinsă între 10 și 20 kV/mm. Dintre proprietățile mecanice pentru b. se calculează „modulul de extensie Young" sau „modulul de rigiditate longitudinală" sau pe scurt „modulul de rigiditate" (s). Acesta este independent de amplitudinea efortului, dar depinde de diferența între temperatura b.

și punctul de înmuiere „inel și bilă", de indicele de penetrație a **b.** și de durata de aplicare a efortului. *Compoziția chimică a bitumului.* Compoziția foarte complexă a **b.** a condus la combinarea diferitelor metode de analiză. În prima etapă de cercetare s-au determinat seriile de hidrocarburi ca : parafinice, naftenice, aromatice și olefinice, apoi mărimea moleculelor din fiecare clasă și grup de hidrocarburi. În a doua etapă s-a inclus difracția cu raze X, microscopia electronică pentru verificarea structurilor propuse. Cea de a treia etapă a condus la introducerea analizelor de rezonanță magnetică nucleară și rezonanță electronică paramagnetică. În continuare s-a folosit separarea în fracțiuni cu ajutorul cromatografiei în fază lichidă și gazoasă urmată de analiza spectrală, obținînd astfel cele mai complete date. Din punct de vedere al compoziției elementare, **b.** este constituit din : carbon 71—86%, hidrogen 7,2—11,5%, azot 0,2—1%, sulf 0,3—7,2%, oxigen 0,2—4,5% și diferite metale ca vanadiu, nichel, sodiu, fier, variind de la 1 la 1 000 ppm. Aceste compoziții sînt foarte diferite funcție de natura materiilor prime, a procesului de fabricare a **b.** și de ingredienții care îi are incluși în masa sa. Prin aplicarea metodelor de extracție cu solvenți s-au obținut fracțiuni de uleiuri, rășini și asfaltene, iar acestea au fost supuse cromatografiei în fază lichidă și gazoasă. Pe baza cromatografiei în fază lichidă, s-a determinat pentru diferite **b.** (**b.** natural, **b.** din ulei de șist, **b.** din nisipuri bituminoase și **b.** cracate din gudroane de cărbune) compoziția pe fracțiuni care variază astfel : uleiuri 10—35%, rășini 23—69% și asfaltene între 20 și 40% Compoziția elementară a acestora este pentru uleiuri : carbon între 77 și 87%, hidrogen între 11,5 și 12,5%, sulf între 0,1 și 2,5%, azot între 0 și 0,15% ; rășini : carbon între 74 și 82%, hidrogen între 6 și 11%, sulf între 1 și 6%, azot între 0,4 și 1,5% ; asfaltene : carbon între 78 și 81%, hidrogen între 7,5 și 11,5%, sulf între 1 și 10%, azot între 0,2 și 1,5%. Pe baza compoziției și a maselor moleculare s-au stabilit formule empirice pentru diferite fracțiuni. Asfaltenele separate dintr-un **b.** de Venezuela au o masă moleculară de 4 719 și o formulă empirică de forma $C_{339}H_{385}N_{4,38}S_{5,72}O_{3,8}$ conținînd 13,9 heteroatomi pe moleculă. Rășinile separate dintr-un **b.** de Middle East au o masă moleculară de cca 1 300 și o formulă empirică $C_{86,9}H_{107,5}O_{3,2}S_3$. Uleiurile din **b.** au culori de la galben (cele din **b.** cu penetrații mari) la brun-roșcat (la **b.** dure). Cantitativ conținutul de ulei din **b.** scade cu creșterea punctului de înmuiere, respectiv cu masa moleculară a **b.** Uleiurile sînt formate din hidrocarburi parafinice, izoparafinice, naftenice, aromatice, alchilnaftenice, alchilaromatice și heterocompuși cu oxigen, sulf și azot. Conținutul de hidrocarburi aromatice și heterocompuși cresc împreună cu creșterea masei moleculare a **b.** Pe baza separării cromatografice pe alumină și a identificărilor în ultraviolet s-a constatat că hidrocarburile aromatice au unu și două cicluri în moleculă și în proporție mai mică trei și patru cicluri condensate. Au fost identificate hidrocarburi mixte cu mase moleculare mari unde sînt unul sau două cicluri aromatice, cicluri naftenice și lanțuri laterale formate din normal și izoparafine. Fracțiunile de rășini sînt închise la culoare ; cantitativ, ele cresc cu creșterea punctului de înmuiere, respectiv cu masa moleculară a **b.**, fiind mai multe la **b.** oxidate față de cele distilate. Rășinile se caracterizează prin prezența în compoziția lor a heterocompușilor cu sulf, oxigen și azot. Sulful este legat sub formă de tiofeni, benz- și dibenztiofeni, sulfuri, disulfuri, iar în cazul **b.** oxidate, de sulfoxizi. Oxigenul este legat sub forma grupărilor hidroxilice, carbonilice, carboxilice și a esterilor, iar azotul se află în legături de tip piridinic și pirolic. Asfaltenele sînt negre, dure, cresc cantitativ cu creșterea punctului de înmuiere a **b.** Masele moleculare sînt mult mai mari ca cele ale rășinilor și se caracterizează prin policondensarea avansată a rășinilor. Modul de legare a metalelor în heteromoleculele asfaltenelor este similar cu cel de la rășini. Structurile asfaltenelor sînt diferite, funcție de natura materiilor prime. Raportul ulei/asfaltene influențează caracteristicile **b.** Astfel, cu cît raportul ulei/asfaltene scade, cu atît penetrația și punctul de rupere Fraass scad, iar punctul de înmuiere crește, ductilitatea prezentînd un maxim la raportul ulei/asfaltene cuprins între 2 și 5. Asfaltenele se prezintă sub formă micelară în masa de uleiuri (care constituie faza continuă). Funcție de cantitatea și natura asfaltenelor, **b.** prezintă trei stări de curgere : **b.** newtoniene cu starea coloidală tip sol, prezentînd proprietăți independente de viteza de forfecare și au IP < -2 ; **b.** ușor elastice, netixotropice, au o stare coloidală tip sol-gel, au IP cuprins între -2 și $+2$ și prezintă proprietăți elastice la prima acțiune de forfecare, dar după un timp depind ușor de viteza de forfecare ; **b.** puternic elastice, tixotropice, cu o stare coloidală tip gel, cu IP $> +2$ și prezintă proprietăți elastice. *Comportarea chimică.* **B.** este un produs stabil din punct de vedere chimic. La temperatura atmosferică, nu este atacat de acizii clorhidric și sulfuric diluat. Este atacat de acidul azotic și sulfuros concentrat dînd acizi sulfonici solubili în apă. Alcaliile nu-l atacă la temperatura ordinară. La temperaturi ridicate, alcaliile reacționează cu acizii asfaltogenici dînd săruri solubile ale acestora. Oxigenul are o importanță deosebită în fabricarea acestuia prin oxidarea materiilor prime cu aer, în condițiuni de temperaturi și presiune determinate. La temperatura mediului ambiant oxidarea se produce cu viteză mai mare în prezența luminii solare și mult mai mică la întuneric. Vitezele de oxidare a componenților **b.** variază astfel : asfaltene > rășini > hidrocarburi aromatice > hidrocarburi saturate. **B.** este atacat de microorganisme care consumă hidrocarburile parafinice în anumite condițiuni de temperatură și umiditate. *Fabricarea bitumurilor.* Bitumurile distilate se obțin prin distilarea în vid a reziduurilor de la distilarea atmosferică a țițeiurilor, însoțite de o stripare puternică cu abur. **B.** oxidate se obțin în instalații cu flux discontinuu sau continuu. În această tehnologie, prin reziduul petrolier încălzit la 250—260°C în fluxul discontinuu și temperaturi mai ridicate pentru fluxul continuu trece un curent de aer care produce dehidrogenarea parțială a rășinilor la asfaltene și oxidarea, respectiv policondensarea uleiurilor la rășini. În tehnologia de fabricare a **b.** s-au realizat progrese ca : realizarea industrială a reactoarelor cu sisteme mecanice de agitare a produsului în timpul oxidării, prin care se obțin importante reduceri de consum de aer și a duratei de oxidare ; efectuarea oxidării în reactoare sub presiune, utilizarea de catalizatori adecvați etc. Drept catalizatori se folosesc combinații stabile ale fosforului sau clorură ferică care au ca efect reducerea timpului de oxidare și a temperaturii de lucru. Pentru ameliorarea elasticității, adezivității, a rezistenței la rupere la temperaturi coborîte, a rezistenței la îmbătrînire se folosesc aditivi formați din cauciuc natural, polimeri sintetici etc. *Întrebuințările bitumurilor.* **B.** sînt folosite în cele mai diverse domenii. Cantitatea cea mai mare se întrebuințează la construirea drumurilor, la construcții industriale, la lucrări hidrotehnice, protecția anticorozivă etc. Pentru aplicare se folosește **b.** ca atare sau sub formă de soluții de **b.** sau de emulsie de **b.** Soluțiile de **b.** sînt formate din **b.** cu diferiți solvenți ce conferă o evaporare rapidă, semirapidă sau lentă. Principalele caracteristici ale soluției de **b.** sînt : viscozitatea, densitatea, distilarea și temperatura de inflamare. Viscozitatea unui amestec de soluții de bitum este dată de o ecuație de forma :

$$\log \nu = a \log \nu_1 + b \log \nu_2$$

unde : a și b reprezintă procentele celor două soluții, iar ν_1 și ν_2 viscozitățile acestora efectuate la aceeași temperatură. Emulsiile de **b.** sînt dispersii de la 1 la 5μm de **b.** într-un mediu apos. Au aspect uniform, culoare brună și se folosesc la întreținerea și construirea drumurilor, la stabilizarea solurilor etc. Sînt de două feluri : cationice, cînd folosesc un săpun de tip cationic, de obicei aminic, $(R-NH_3)^+Cl^-$ și anionice, cînd folosesc un săpun alcalin, de obicei săruri de sodiu sau potasiu ale acizilor grași, $(R-COO)^-Na^+$, într-o soluție de apă cu *p*H cuprins între 9 și 11. Radicalul

$(R-NH_2)^+$ asigură particulei de **b.** o sarcină electrică pozitivă, iar $(R-COO)^-$ negativă. Emulsiile de **b.** pot fi cu stabilitate la stocare, cu rupere lentă și cu viteză mare de rupere. **B.**, ca atare, se folosește la aplicarea prin încălzire pe suprafețele de acoperire, în amestec cu diferite materiale, în construcția de drumuri etc. În R.S.România fabricarea de **b.** a marcat un salt deosebit în ultimii 15 ani. În producția de **b.** românești cea mai mare pondere (cca 90%) o au **b.** obținute prin procesul de oxidare discontinuă a reziduurilor petroliere, restul fiind obținut prin distilare și o ușoară oxidare a reziduurilor de la distilarea gudroanelor de la cocsarea cărbunilor. În paralel cu fabricarea **b.** oxidate se obțin și emulsii anionice și cationice de **b.**, precum și soluții de **b.** (cut-back). Pentru protecția anticorozivă a conductelor se fabrică **b.** speciale, cu pudrete de cauciuc sau alți ingredienți necesari îmbunătățirii calității acestora. Principalele centre de fabricare a bitumurilor din R. S. România sînt rafinăriile Vega, Ploiești, Teleajen, din municipiul Ploiești, rafinăria Crișana din jud. Bihor, rafinăria Cîmpina, rafinăria Pitești. Emulsii și soluții de **b.** se fabrică la rafinăria Vega. La fabricarea **b.** se folosesc reziduuri de la distilarea în vid a păcurii, extracte aromatice, pudrete de cauciuc, reziduuri de la distilarea produselor cracate. În România la asfaltarea drumurilor se mai utilizează nisipuri bituminoase din regiunea Derna-Tătăruș, județul Bihor și Matița-Păcureți, județul Prahova, folosindu-se **b.** natural din acestea fără o extragere prealabilă.

Bibl.: Bonciu, C. M., *Contribuții la istoria petrolului românesc*, Ed. Academiei R. S. România, Biblioteca Istorică XXXI, București, 1971 ; Savu, C., Iorga, D., Niță, M. V., Petrol și Gaze, 22,7 (1971) ; Traxler, N. R., *Asphalt. Its compozition — Properties and uses.*, Reinhold, 1961 ; Șoroagă, V., Savu, C., Petrol și Gaze 19, 10 (1968) ; Dietrich, M., Helmuth, H., Erdöl und Kohle, 3 (1967) ; Dietrich, M., Helmuth, H., Bitumen — Teere Asphalte Peche und verwandte stoffe 18, 9 (1967) ; Pheiffer, Ph. J., *The properties of Asphaltic bitumen.* New York, 1950 ; Mayer, D., Hrapia, N., Bitumen Teere— — Asphalte Peche und verwandte stoffe 18, 19 (1967) ; Müler, K., Bitumen Teere — Asphalte — Peche und verwandte stoffe, 18, 7 (1967) ; Bonarent, G., Auffray, R., Revue de IFP et annales des combustibiles liquids, 12 (1955) ; Savu, C., Vagner, M., Dodon, V., Iorga, D., Petrol și Gaze, 21, 6 (1970) ; Mayer, D., Hrapia, H., Erdöl und Kohle, 3 (1967) ; Zakar, P., Bitumen. Kleine Erdöl — Bibliothek Leipzig, 1967 ; Barth, J. E., *Asphalt, Science and Technology.* London N. Y., Gordon and Breach, 1962 ; Tominaga H., Itah, S., Jashiro, M., Bulletin of the Japan Petroleum Institute, 19, 1 (1977) ; Oudin, J. L., Revue de L'IFP. XXIII, 6 (1968) ; Yen T. F., The role of asphaltene in heavy crudes and tar sands Report 54, Unitar I, 1977 ; Griffin, R., Simpson, W., Miles, T., Am. Chem. Soc. Div. Petrol Chem. Reprint of San Francisco, California, Meeting, Apr. 1958 ; Kasahara, Y., Uemura, T., Saika, Y., Bulletin of The Japan Petroleum Institute 18, 1 (1976) ; Suciu, G. C., Țunescu, R. C., *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1974 ; Savu, C., Petrol și Gaze, XXI, 3 (1970).

BIURET, $H_2N-CO-NH-CO-NH_2$, diamidă a acidului imidodicarboxilic, $C_2H_5N_3O_2$, masă mol. 103,10, substanță cristalizată, incoloră, p.t. 190—197°C (desc.), d^{20} 1,467, solubil în apă, insolubil în solvenți organici.
Se formează prin reacția dintre acidul cianic și uree.

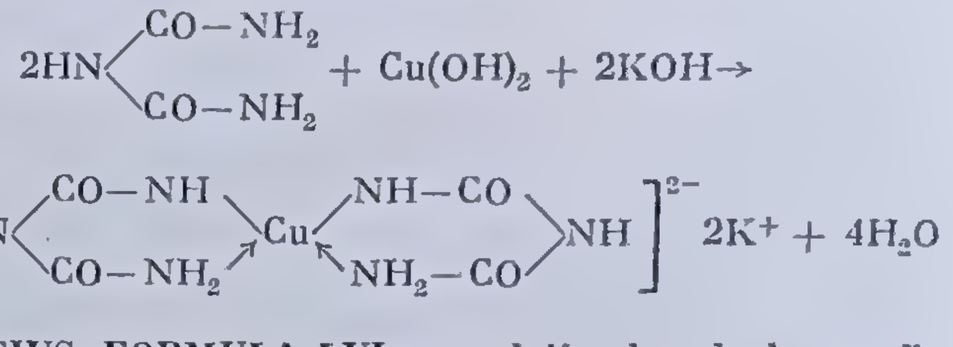
$$HN=C=O + H_2N-CO-NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2N-O-NH-CO-NH_2$$

Se formează, de asemenea, alături de polimerii acidului cianuric, la încălzirea blîndă a ureei peste punctul ei de topire. Prin încălzirea **b.** la o temperatură mai înaltă, acesta se descompune în amoniac și acid cianuric.

$$3H_2N-CO-NH-CO-NH_2 \xrightarrow{t°C} 3NH_3 + 2(HOCN)_3$$

Cu sulfat de cupru, în soluție bazică, **b.** dă un complex de culoare roșu închis (reacție de recunoaștere a ureei) :



BLASIUS, FORMULA LUI ~, relație de calcul a coeficientului adimensional de frecare λ la curgerea fluidelor în conducte cu pereți netezi (conducte din cupru, plumb, sticlă, materiale plastice).

$$\lambda = 0{,}3164\ Re^{-0{,}25} \qquad (1)$$

Re este criteriul lui Reynolds :

$$Re = \frac{wd\rho}{\eta} \qquad (2)$$

w — viteza fluidului ; d — lungimea caracteristică hidrodinamică, diametru, pentru secțiuni circulare, diametru echivalent hidraulic pentru alte secțiuni, calculat cu relația :

$$d_{echiv} = \frac{4A}{P} \qquad (3)$$

ρ — densitatea fluidului ; η — viscozitatea dinamică a fluidului ; A — aria secțiunii de curgere ; P — perimetrul udat. Unitățile de măsură folosite trebuie să fie coerente căci Re și λ sînt adimensionale. Relația lui Blasius se aplică în domeniul $2\,000 < Re < 100\,000$.

BLENDĂ, ZnS, mineral ; cristalizează sub formă de tetraedri în rețea cubică, asemănătoare cu a diamantului, în care fiecare atom de zinc este înconjurat tetraedric de patru atomi de sulf și invers, coordinarea fiind Zn : S = 4 : 4 (fig. 1). Culoarea este de obicei brună sau galben-brună, adeseori neagră, mai rar galbenă, roșie sau verzuie.

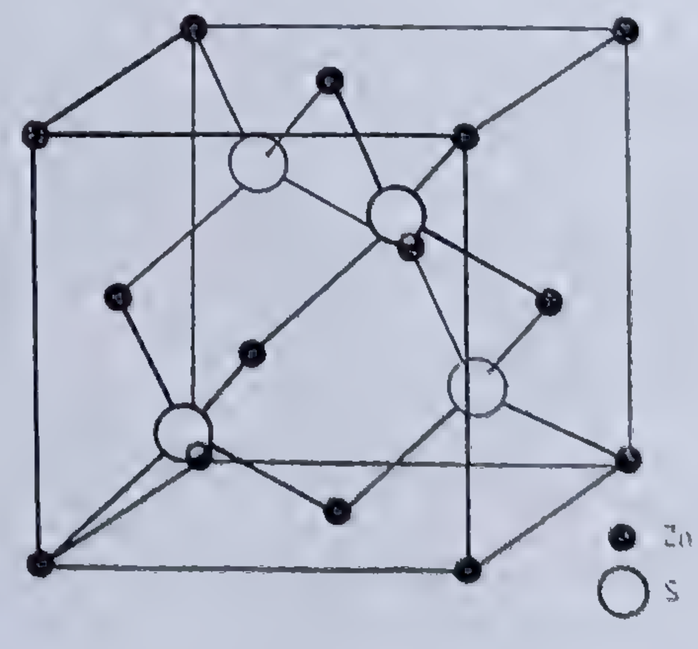


Fig. 1. Rețeaua cubică a blendei.

Se cunosc varietăți cu totul incolore și transparente. Uneori este albă sau ușor colorată în nuanțe galben-brune. Are luciu adamantin, iar indicele de refracție 2,37. Duritatea

3–4, este casantă, clivează perfect după (110), rău conducătoare de electricitate, *d* 3,5–4, se topește foarte greu și se dizolvă în acid azotic concentrat, separînd sulf. Denumirea provine de la cuvîntul grecesc *sfaleros* (înșelător), din cauza aspectului exterior diferit de al celorlalte sulfuri metalice. Compoziția chimică : 67,1% Zn, 32,4% S și pînă la 20% Fe. Se găsește mai ales în zăcăminte hidrotermale împreună cu galenă, pirită și calcopirită. Este mineralul principal din care se extrage zincul. În **b.**, zincul este acompaniat și de cantități variabile de cadmiu și de elemente rare : galiu, indiu și taliu. Aceste elemente rare și disperse însoțesc aproape constant zincul în **b.** Unele **b.** conțin și germaniu ca substituent izomorf. De aceea odată cu extracția zincului se concentrează în produsele secundare ale procesului tehnologic și elementele amintite. În R.S. România, cele mai importante zăcăminte de **b.** se găsesc la Baia Sprie, Cavnic, Herja, Baia Borșa (Maramureș) și altele. Fiind un mineral dimorf, sulfura de zinc apare și sub formă de würtzită în rețele hexagonale compacte. Rețeaua **b.** este o rețea prototip în care mai cristalizează combinații din alte clase (tabelul 1). Preparată pe cale sintetică, în stare de puritate înaintată, prezintă proprietăți fluorescente, fiind utilizată ca atare. Sin. *sfalerit*.

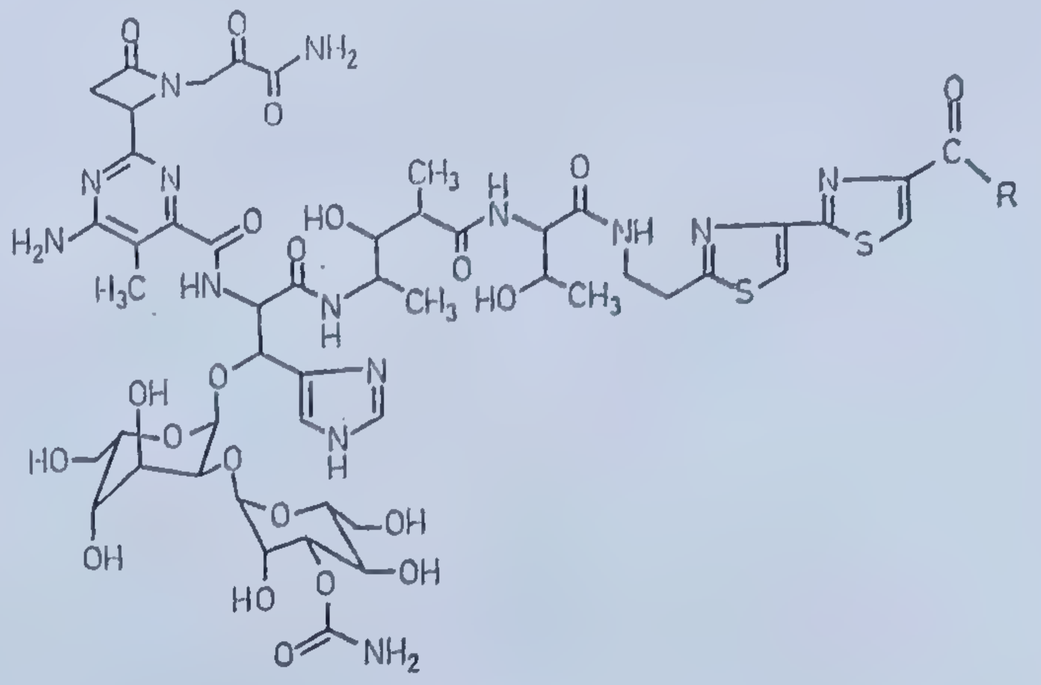
Tabelul 1

Exemple de compuși cristalini cu rețele de tipul blendei

Clase de combinații	Formula combinațiilor	Clase de combinații	Formula combinațiilor
Hidruri	TiH, ZrH, Zr_4H. Pd_2H	Sulfuri	BeS, $\gamma-Ga_2S_3$, In_2S_3 $\beta-MnS$, ZnS, CdS, HgS
Fosfuri	AlP, GaP, InP	Selenuri	BeSe, $\beta-$ MnSe, ZnSe CdSe, HgSe
Arsenuri	AlAs, GaAs	Telururi	BeTe, BiTe, ZnTe, CdTe, HgTe
Antimoniuri	AlSb, GaSb, InSb, SnSb	Poloniuri	BePo, ZnPo, CdPo
Oxizi	BeO, ZnO	Halogenuri	CuF, CuCl, CuBr, CuI, AgI

BLEOMICINE, antibiotice aminoglicozidice complexe, amorfe, de culoare albă, solubile în apă și metanol, insolubile în acetonă, acetat de etil și eter, punct de topire nedefinit. **B.** sînt produse de *Streptomyces verticillus*. Lichidul de cultură acidulat și filtrat se cromatografiază pe Amberlite IRC-50 forma H^+. După eluare cu HCl 0,2 *N* se neutralizează fracția activă cu Amberlite IR-4B forma OH^-, urmează concentrare și spălare cu acetonă și etanol. Pulberea obținută conține două grupe de componenți activi, A și B, puși în evidență prin cromatografie pe strat subțire. Purificarea componenților **b.** se simplifică prin chelatare completă cu cupru. Produșii chelatați se cromatografiază pe alumină și Sephadex. **B.** purificate, A_{1-6} și B_{1-5} , se obțin sub formă de chelați, îndepărtarea cuprului realizîndu-se prin metode variate, de ex. prin tratare cu H_2S. Studiile recente asupra biosintezei **b.** au arătat că adăugarea de precursori la începutul fermentației conduce la obținerea unui anumit tip de **b.** drept component major. **B.** utilizată clinic este un amestec de **b.** A_2 (55–70%) și **b.** B_2 (25–32%). **B.** prezintă acțiune antitumorală, explicată prin interferența sa în sinteza ADN, ARN și a proteinelor, întîrzînd astfel creșterea și proliferarea celulelor tumorale. Produșii **b.** sînt activi față de microorganisme Gram pozitive și Gram negative. **B.** prezintă toxicitate, conducînd la fibroze pulmonare și alte tulburări. Se utilizează în tratamentul bolii Hodgkin, a cancerului pulmonar, esofagian și al colului uterin.

Bibl.: Clonga, E., Avram, L., *Medicamente chimioterapice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978.



Bleomicină

$R=NH(CH_2)_3S^+(CH_3)_2$ Bleomicină A_2

$R=NH(CH_2)_4NHC(=NH)NH_2$ Bleomicină B_2

BLOC FUNCȚIONAL, ansamblu de componente și dispozitive cu un rol precis delimitat (bloc de amplificare; bloc de măsură, bloc de decizie, bloc de control). Conceperea instalațiilor ca o secvență de **b. f.** se integrează în teoria modernă, modular-sistemică. **B. f.** sînt studiate și caracterizate individual, iar sinteza unor sisteme complexe se realizează prin interconectarea lor. Această metodă face posibilă abordarea cibernetică a sistemelor chimice, folosirea rezultatelor cercetării operaționale (probleme de drum critic, alocare, transport, așteptare), adaptarea rapidă și optimală la setul actual de variabile și restricții. Tratarea sistemică pune în evidență structuri similare ale unor sisteme diferite și permite rezolvarea problemelor folosind un număr redus de tehnici cu aplicabilitate generală. În figura 1 este schițată o buclă de reglare ale cărei elemente vor fi principial aceleași, fie că blocul alcătuit de procesul reglat este un reactor sau o coloană de rectificare, un cuptor, un schimbător de căldură, fie că se urmărește reglarea temperaturii sau presiunii, fie că blocul de măsură este un debitmetru, un termocuplu etc. În figura 2 se prezintă alcătuirea unui sistem de proiectare a instalațiilor chimice. Organizarea este modulară, fiecare **b.f.** avînd sarcini precise a căror realizare este condiționată sau condiționează activitatea altor compartimente, în cadrul unei rețele de conexiuni. Deși un bloc dintr-o asemenea schemă nu este caracterizat riguros matematic, ca în cazul unui sistem de reglare automată sau al unui calculator electronic, avantajele unei astfel de abordări a activității de proiectare constau în identificarea locurilor înguste, în circulația riguros controlată a informației, în ierarhizarea deciziei.

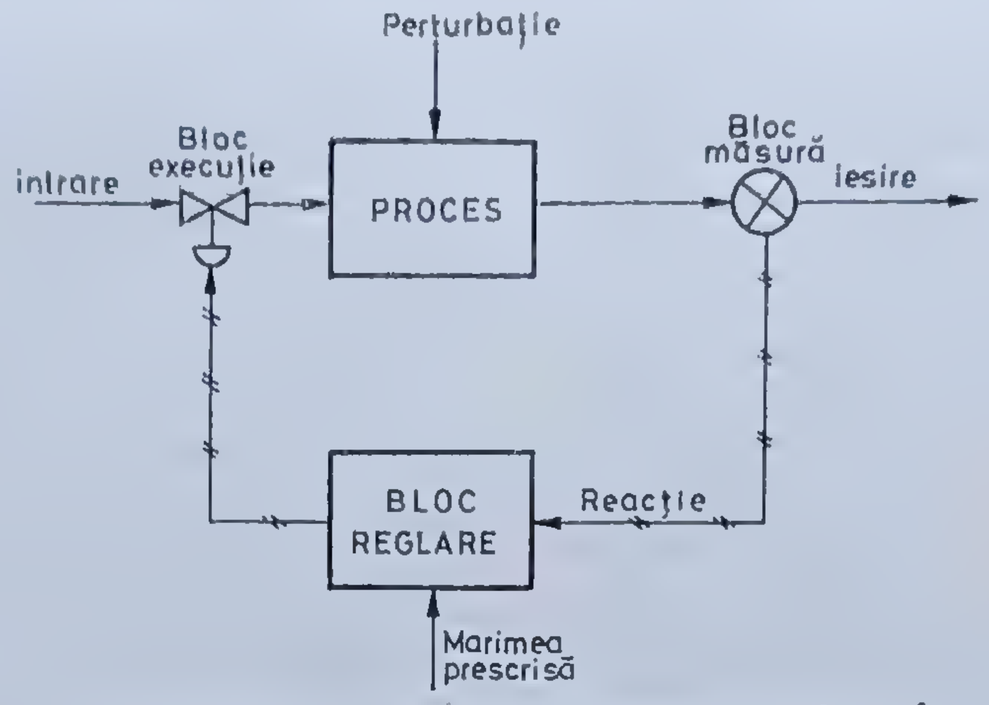


Fig. 1. Blocurile funcționale ale unui sistem de reglare automată.

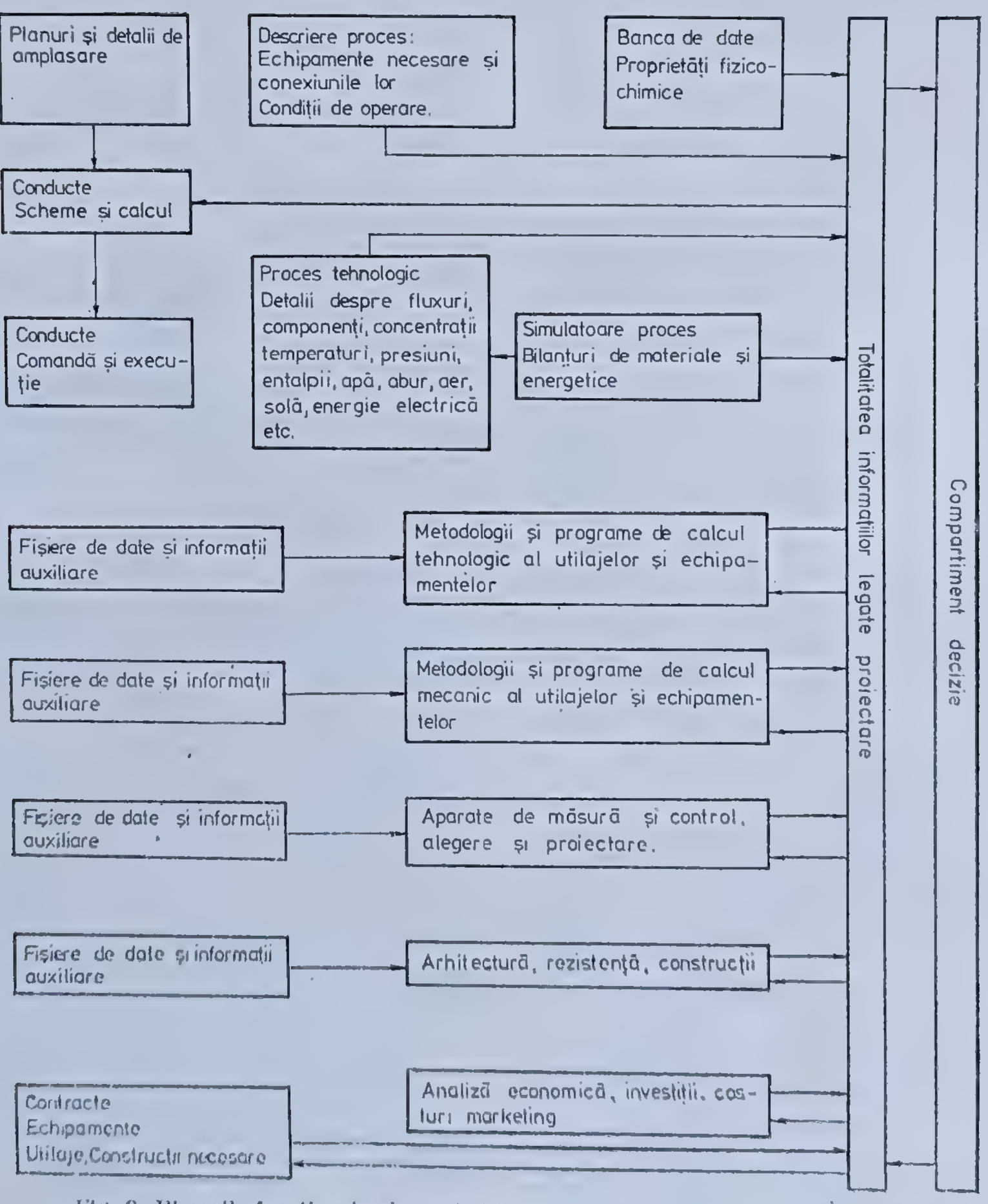


Fig. 2. Blocurile funcționale ale unui sistem de proiectare a instalațiilor chimice.

BOR, B, element chimic din grupa a III-a principală, Z 5, A 10,81, structura stratului electronic exterior $2s^2 2p^1$, potențial de ionizare succesivă $B^0 \Rightarrow B^+ \Rightarrow B^{2+} \Rightarrow B^{3+}$ 8,298, 25,5 și 37,75 eV. A fost descoperit de Gay Lussac și Thénard în 1808, care l-au obținut prima dată în stare elementară. Sub formă de combinații (borax) a fost cunoscut încă din antichitate. Scoarța terestră conține 3×10^{-4}% B în greutate. **B.** natural constă din doi izotopi stabili ^{10}B (18,72%) și ^{11}B (81,28%). Se concentrează în roci pegmatitice și pneumatolitice. O serie de *borați* naturali s-au format prin evaporarea unor lacuri și mări. Printre mineralele cele mai importante care conțin **b.** se numără: *borax*, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, kernit, $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, *ulexit*, $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$, *hidroboracit*, $MgCaB_6O_{11} \cdot 6H_2O$, *inyoit*, $Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$, *kaliborit* $KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9H_2O$, *colemanit*, $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, *ulexit*, $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$, *borocalcit*, $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$ etc. Zăcăminte importante de borați se găsesc în R.D.G. (regiunea Stassfurt), U.R.S.S. (Kazahstan), S.U.A. (California).

Obținere. Boranții naturali se tratează cu acizi minerali, formînd *acid boric*, $B(OH)_3$, care se deshidratează la anhidridă borică, B_2O_3, aceasta se reduce cu magneziu, obținîndu-se **b.** amorf. **B.** cristalin se prepară prin descompunerea termică a halogenurilor pe fir de wolfram (sau tantal) la 1 300°C sau prin reducere cu hidrogen la 1 000–1 600°C. Se poate obține și electrolitic, în topituri de borați sau fluoroborați.

Întrebuințări. Probabil cea mai importantă este utilizarea **b.** în tehnica nucleară, sub formă de B elementar, carbură de bor sau aliaje cu bor, pentru confecționarea barelor regulatoare în reactorii nucleari. Datorită secțiunii eficace mari (cca 3 000 barn) care determină o mare capacitate de absorbție față de neutroni, **b.** se folosește în materiale de protecție față de radiația neutronică, la confecționarea aparaturii de detecție și înregistrare a neutronilor (contori cu trifluorură de bor). **B.** se mai utilizează în metalurgie, fiind introdus în compoziția unor oțeluri speciale și aliaje neferoase (bronzuri cu **b.**). Cantități foarte mici de **b.** în oțeluri îmbunătățesc capacitatea de călire și măresc duritatea. Introducerea unei mici proporții de **b.** în stratul superficial al pieselor de oțel, pînă la adîncimi de 0,1–0,5 mm (*borurare*) mărește rezistența la uzură și coroziune. Carbura de bor și nitrura de bor cubică (*borazon*), datorită durității lor foarte ridicate (apropiate de a diamantului) se folosesc ca abrazivi.

Proprietăți fizice și chimice. **B.** apare în mai multe forme alotropice: α-romboedric, β-romboedric, α-tetragonal, β-tetragonal și **b.** amorf. Acestea se formează în funcție de temperatură și alte condiții de reacție, prin reducerea tribromurii de bor: **B.** amorf la 800–1 250°C, α-romboedric la 1 000–1 250°C, α-tetragonal la 1 100–1 300°C și β-romboedric (forma termodinamic stabilă) la $t > 1\,330$°C; prin cristalizarea **b.** topit se formează, de asemenea, forma β-romboedrică. În funcție de forma alotropică, **b.** apare sub formă de cristale negre-lucioase, brune sau roșu-închis, foarte dure (duritate 9,3 în scara Mohs pentru **b.** β-romboedric), cu proprietăți semiconductoare. Formele alotropice ale **b.** diferă prin detalii ale structurii cristaline: **b.** α-romboedric este format din icosaedre B_{12} legate între ele prin legături B–B (1,7 Å). Forma α-tetragonală constă din grupe de patru icosaedre B_{12}, legate între ele direct sau prin intermediul unor atomi de **b.** individuali. Structura formei β-romboedrice este mai complicată, conținînd în celula elementară 105 atomi, grupați într-o unitate B_{84}, două unități B_{10} și un atom de **b.** izolat. Rețeaua **b.** elementar are spații goale mari, în care pot fi încorporați atomi ai unor metale, rezultînd *boruri interstițiale*. Principalele proprietăți fizice ale **b.** elementar sînt: p.t. 2 250 ± 50°C, d 2,34 (20°C), căldura de sublimare 95 kcal/atom-g, căldura specifică atomică 3,3 cal/atom-g · grad (între 0–100°), coeficient termic de dilatare liniară $8,3 \times 10^{-6}$; conductibilitatea electrică foarte scăzută, rezistența electrică specifică (în MΩ) 120 (la 5°C), 28,1 (la 50°C) și 4,1 (la 100°C). **B.** elementar este relativ inert. Arde în aer abia la 700°C, formînd *trioxidul*, B_2O_3 (anhidrida borică), reacționează lent cu vaporii de apă la roșu formînd acid boric. Nu reacționează direct cu hidrogenul. Reacționează cu halogenii, cu fluorul la temperatura camerei, cu ceilalți halogeni la cald. La 900°C, reacționează cu azotul formînd *nitrura*, BN, cu structură de tipul grafitului; nitrura se mai poate obține și prin reacția **b.** elementar cu amoniacul, la temperaturi înalte. Încălzit cu cărbune în cuptoare electrice formează *carbura*, B_4C. Nu reacționează cu fosforul și arsenul nici la temperaturi ridicate. Formează *boruri* prin încălzire cu numeroase metale. Nu este atacat de acizi, dar este oxidat de acidul azotic concentrat la cald și de apa regală, formînd acid boric. Topit cu alcalii formează borați.

Identificare și dozare analitică. Tratarea boraților cu acid sulfuric și metanol permite separarea **b.** sub formă de ester $B(OCH_3)_3$ volatil, care colorează flacăra în verde caracteristic. **B.** se poate recunoaște prin culoarea roșie-brună pe care o dă cu hîrtia de curcuma. Titrimetric, se poate determina sub forma complexului dintre acid boric și manitol sau alți polioli (acidul boric fiind prea slab pentru a fi titrat direct cu alcalii). Fotometric, se determină cu chinalizarină (culoare albastră-violetă) sau 4,8-diamino-1,5-dioxiantrachinonă, precum și cu curcumină.

Compuși. **B.** este constant trivalent în combinațiile sale; manifestă numere de coordinare 3 (geometrie trigonală plană) și 4 (geometrie tetraedrică). Nesaturarea electronică și coordinativă (datorită prezenței unui orbital de valență vacant) determină particularitățile comportării chimice a **B.**

– *Hidruri.* V. *Borani, Borohidruri.*

– *Boruri.* **B.** formează un mare număr de combinații binare, cu cele mai diferite metale, numite boruri. Datorită golurilor mari din rețeaua **b.** elementar, atomii metalelor tranziționale se pot intercala formînd compuși interstițiali; în alte cazuri, atomii de **b.**, puțin voluminoși, se pot intercala în rețeaua metalului. Există și boruri a căror structură este net diferită atît față de structura **b.** elementar cît și față de cea a metalului. În funcție de modul în care atomii de **b.** se leagă în cristal se disting boruri cu atomi de **b.** izolați (MB, unde M = Ti, Zr, Hf, Cr, Mn, Fe etc.), cu perechi de atomi de **b.** (M_2B, unde M = Ta, Mo, W, Cr etc.), cu catene simple sau duble de atomi de **b.** (M_3B_4, unde M = Zr, Ta, Cr), cu rețele stratificate bidimensionale (MB_2, unde M = Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo etc.), sau cu clusteri octaedrici (MB_6, unde M = metal alcalin sau alcalino-pămîntos) și icosaedrici de bor (MB_{12}, unde M = Be, Al, Y, La, Zr, U). Se observă o mare diversitate chimică și structurală, borurile fiind, în general, compuși nestoichiometrici. Se obțin prin combinarea directă a elementelor, în cuptor electric la cca 2 000°C, prin aluminotermie (reducerea unui amestec de oxizi cu pulbere de aluminiu la temperatură ridicată) sau prin alte reacții similare. Borurile au temperaturi de topire ridicate (frecvent peste 2 500–3 000°C) și durități mari, apropiate de cea a diamantului, precum și o deosebită inerție chimică. Aceste proprietăți sînt exploatate într-o serie de utilizări ale borurilor, ca materiale refractare speciale, abrazive și materiale anticorosive, cu aplicații în tehnica nucleară și spațială.

– *Nitrura de bor.* V. *Abrazivi.*

– *Halogenuri.* **B.** formează trei tipuri de halogenuri: compuși mononucleari, BX_3 (X = F, Cl, Br, I), compuși dinucleari X_2B-BX_2 (X = F, Cl, Br, I) formați prin legături covalente normale (bicentrice bielectronice, bor trivalent) și compuși polinucleari care conțin clusteri poliatomici: B_4Cl_4, B_8Cl_8, B_9Cl_9 și $B_{12}Cl_{11}$, formați prin legături policentrice pollelectronice delocalizate. *Trihalogenurile*, BX_3, au structură trigonală plană, cu atomul de **B.** central hibridizat sp^2. Constantele fizice sînt redate în tabelul 1. *Trifluorura*, BF_3, gazoasă, se prepară prin mai multe reacții, pornind fie de la

oxid, fie de la borax :

$$B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 = 2BF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O$$

$$B_2O_3 + 6NaBF_4 + 6H_2SO_4 = 8BF_3 + 6NaHSO_4 + 3H_2O$$

$$Na_2B_4O_7 + 6CaF_2 + 8H_2SO_4 = 4BF_3 + 6CaSO_4 + 2NaHSO_4 + 7H_2O$$

Pentru scopuri de laborator (catalizator în reacții organice) se dizolvă în eter, formînd un aduct $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ stabil, mai ușor de mînuit decît o substanță gazoasă. *Triclorura*, BCl_3, lichidă, se obține prin clorurarea oxidului cu cărbune, la 530°C sau prin reacție de dublu schimb cu clorura de aluminiu :

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \rightarrow 2BCl_3 + 3CO$$

$$BF_3 + AlCl_3 \rightarrow BCl_3 + AlF_3$$

Tabelul 1

Proprietăți fizice ale halogenurilor de bor

Compus	P.t., °C	P.f., °C	d, g/cm³	Distanța B—X, Å
BF_3	−127	− 99,9	1,694 (gaz)	1,30
BCl_3	−107	12,5	1,349	1,76
BBr_3	− 46	91,3	2,608	1,87
BI_3	− 49,9	210	—	—
B_2F_4	− 56	−34	—	1,32
B_2Cl_4	− 92	65,5	—	1,72
B_2Br_4	—	25,5/5 mm	—	—
B_2I_4	125 (desc.)	60/10^{-4}mm	—	—
B_4Cl_4	95	—	—	

Tribromura, BBr_3, se obține prin reacții similare celor folosite pentru triclorură :

$$B_2O_3 + 3C + 3Br_2 \rightarrow 2BBr_3 + 3CO$$

$$BF_3 + AlBr_3 \rightarrow BBr_3 + AlF_3$$

Triiodura, BI_3, se prepară prin încălzirea borohidrurii de sodiu (la 200°C) sau litiu (la 125°C) cu iod, sau prin reacția BF_3 cu iodură de aluminiu :

$$NaBH_4 + 2I_2 \rightarrow BI_3 + NaI + 2H_2$$

$$BF_3 + AlI_3 \rightarrow BI_3 + AlF_3$$

și se izolează prin sublimare în vid. Trihalogenurile de b. (cu excepția fluorurii) hidrolizează ușor, formînd acid boric. *Fluorura* hidrolizează mai greu, cu exces de apă formînd *acid tetrafluoroboric* și acid boric :

$$4BF_3 + 6H_2O = 3H_3O^+ [BF_4]^- + B(OH)_3$$

Acidul tetrafluoroboric se poate obține și dizolvînd acid boric în acid fluorhidric 50%. Halogenul din trihalogenurile de bor poate fi ușor substituit cu oxigen sau azot, în reacții cu alcooli, respectiv amine, rezultînd *esteri ortoboricl*, $B(OR)_3$ și *amide*, $B(NRR')_3$. Cu aminele primare rezultă B-trihalogenoborazine, $(ClBNR)_3$ (v. *borazină*). Trihalogenurile sînt acizi Lewis puternici, formînd aducți cu numeroase baze Lewis (amine, eteri, fosfine, arsine etc.). Compușii polinucleari sînt uneori numiți *subhalogenuri* de b. *Diborteirafluorura*, B_2F_4, se poate obține prin reacția suboxidului $(BO)_x$ cu tetrafluorură de sulf sau din dibortetraclorură prin reacții de dublu schimb :

$$2BO + 2SF_4 = B_2F_4 + 2SOF_2$$

$$3B_2Cl_4 + 4SbF_3 = 3B_2F_4 + 4SbCl_3$$

Diborteiraclorura, B_2Cl_4, a fost preparată trecînd BCl_3 prin arc electric de mercur sau prin reacția suboxidului de bor cu BCl_3 :

$$2BCl_3 + Hg = B_2Cl_4 + HgCl_2$$

$$6BO + 4BCl_3 = 2B_2O_3 + 3B_2Cl_4$$

sau supunînd BCl_3 unei descărcări electrice între electrozi de cupru. *Dibortetrabromura*, B_2Br_4, se prepară prin dublu schimb :

$$4BBr_3 + 3B_2Cl_4 = 3B_2Br_4 + 4BCl_3$$

iar *dibortetraiodura*, B_2I_4, se obține prin descompunerea triiodurii sub influența unui cîmp de radiofrecvență :

$$2BI_3 \rightarrow B_2I_4 + I_2$$

Reacțiile chimice ale tetrahalogenurilor dinucleare sînt asemănătoare cu cele ale trihalogenurilor : substituția clorului cu grupe OR sau NR_2, formare de aducți cu baze Lewis. *Cloruri polinucleare* se obțin prin disproporționarea dibortetraclorurii :

$$B_2Cl_4 \rightarrow BCl_3 + 1/n\ (BCl)n$$

Au fost astfel obținute *tetraborteiraclorura*, B_4Cl_4 (galbenă), *octaboroctaclorura*, B_8Cl_8 (purpurie), *nonabornonaclorura*, B_9Cl_9 (galben-oranj) și *dodecaborundecaclorura*, $B_{12}Cl_{11}$ (roșie, paramagnetică). Aceste combinații sînt formate din grupări polinucleare (clusteri) B_n ($n = 4$ tetraedru; $n = 8$ antiprismă patrată) cu legături terminale (exterioare) B—Cl.

— *Oxizi. Trioxidul de dibor*, B_2O_3, este cel mai stabil compus cu oxigen și se formează prin deshidratarea acidului boric. Se cunoaște o modificație sticloasă și o modificație cristalină (greu de obținut). Este un polimer tridimensional, format din unități trigonale BO_3, unite între ele. La topire dizolvă oxizii multor metale formînd borați și reacționează cu apa (lent) formînd acid boric. *Suboxidul*, $(BO)_x$, se obține prin deshidratarea acidului $B_2(OH)_4$ sau prin reducerea parțială a B_2O_3. Este un polimer tridimensional care conține legături B—B și B—O în rețea. Se evaporă la 1 300—1 500°C, formînd molecule B_2O_2.

— *Acizii borului*. Cel mai bine cunoscut este *acidul boric*, $B(OH)_3$, numit și *acid ortoboric*, care se formează la acidularea boraților naturali (de exemplu borax) sau la hidroliza trihalogenurilor :

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4B(OH)_3 + 2NaCl$$

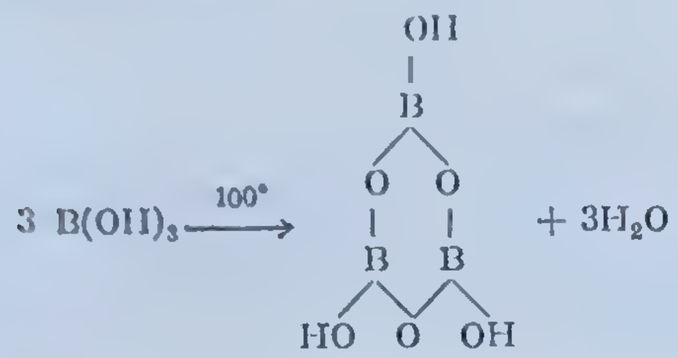
$$BX_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HX$$

În natură este prezent în unele ape minerale, izvoare calde și în stare solidă sub forma mineralului *sassolin*. Este folosit pentru prepararea soluțiilor tampon și în medicină ca antiseptic. Molecula acidului boric are structură trigonală plană ; în rețeaua cristalină, moleculele $B(OH)_3$ sînt unite prin legături de hidrogen, în straturi bidimensionale. Este relativ puțin solubil în apă (1,95% la 0°C, 16,8% la 80°C) și este un acid slab, care, în soluție apoasă, nu disociază protoni, ci se comportă ca un acid Lewis :

$$B(OH)_3 + 2H_2O \rightleftarrows [B(OH)_4]^- + H_3O^+$$

La concentrații mari suferă în soluție reacții de policondensare, cu formarea unor anioni ciclici, derivați ai ciclului boroxinic B_3O_3 (v. *Borați*). În stare solidă acidul boric for-

mează cristale triclinice, $a = 7,04$, $b = 7,04$, $c = 6,56$ Å, $\alpha = 101,10°$, $\beta = 92,30°$, $\gamma = 120°$, $d = 1,48$, p.t. 169°C (cu descompunere); căldura de formare ΔH°_{298} −260,2 kcal/mol. La încălzire începe să piardă apă la 70°C și peste 100°C trece în *acid metaboric*, $(HO-BO)_3$, un trimer ciclic, format din grupe trigonale plane BO_3:



Acidul metaboric există în trei modificații polimorfe. *Acidul diboronic*, $(HO)_2B-B(OH)_2$, mai puțin studiat, se formează la hidroliza dibortetraclorurii.

— *Combinații complexe.* Formarea combinațiilor complexe cu atom central de b. are drept cauză tendința acestuia de a-și ocupa orbitalul de valență vacant în compușii trisubstituiți. S-a amintit comportarea de acid Lewis a halogenurilor (v. și *Acizi Lewis*), cu formarea unor aducți sau adiția ionului F^- la trifluorura de bor, cu formarea *acidului tetrafluoroboric*, $H[BF_4]$. Sărurile acestuia, *tetrafluoroborații*, conțin anionul tetraedric $[BF_4]^-$, foarte stabil. Se pot forma prin reacția trifuolrurii cu halogenuri alcaline:

$$BF_3 + KF = K[BF_4]$$

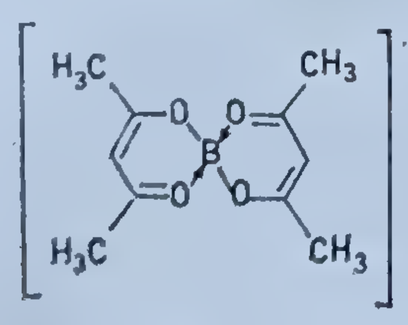
$$4BF_3 + 3KCl = 3K[BF_4] + BCl_3$$

Sărurile de potasiu și rubidiu ale anionului $[BF_4]^-$ sînt greu solubile în apă. Acidul boric formează cu acidul fluorhidric anionul $[BF_4]^-$, dar și *hidroxifluoroborați* complecși $[BF_3(OH)]^-$, $[BF_2(OH)_2]^-$ și $[BF(OH)_3]^-$, în funcție de *p*H și de concentrație:

$$B(OH)_3 + 4HF = H_3O^+ + [BF_4]^- + 2H_2O$$

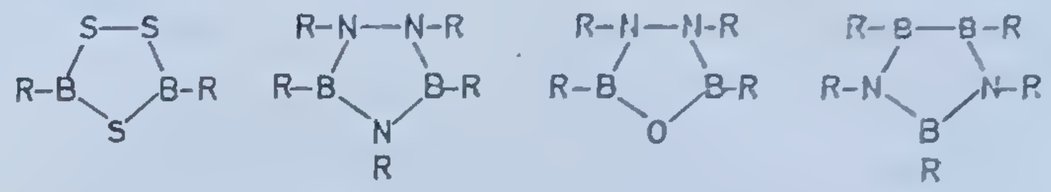
$$[BF_4]^- + H_2O = [BF_3OH]^- + HF$$

Se cunosc și alți *tetrahalogenoborați*, $M[BX_4]$, a căror stabilitate scade în ordinea Cl > Br > I. Cu acetilacetona se formează un complex cationic:

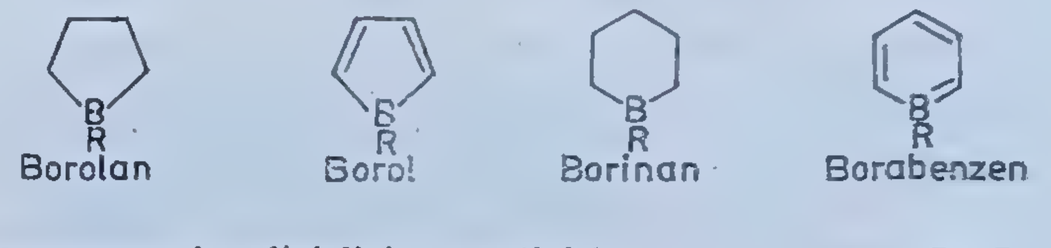


— *Compuși heterociclici.* Borul are o mare tendință de a forma heterocicluri anorganice, mai ales hexaatomice (v. *Borazină, Boroxină, Borsulfol*) și pentaatomice (în special cu sulf și azot), cunoscute de obicei sub formă de derivați organici (cu grupe alchil sau aril la bor).

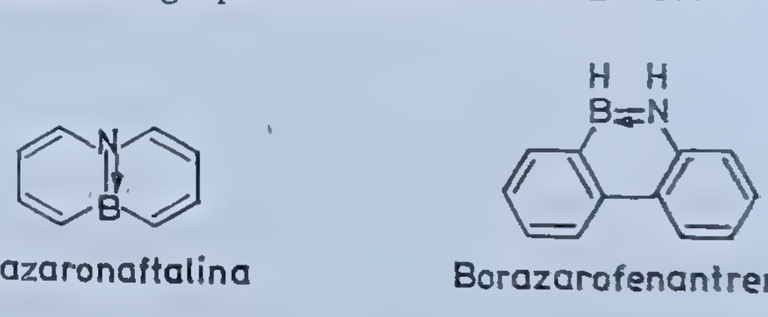
— *Compuși bororganici.* Se cunosc compuși bororganici care conțin de la una la patru legături bor-carbon; în *organoborani*, BR_3, și în *tetrarilboraji*, $[BR_4]^-$, b. este legat exclusiv de carbon. Compușii mono- și diorganosubstituiți conțin în moleculă una sau două grupări funcționale. Cationii R_2B^+ se stabilizează numai prin coordinarea suplimentară a unor diamine terțiare, de exemplu bipiridil. O clasă deosebită de compuși bororganici sînt carboranii (v. *Carborani*). Compușii bororganici cu b. tricoordinat manifestă o mare diversitate. *Triorganoborani*, BR_3 (R = alchil, aril), se prepară prin reacția dintre trifluorura de bor (eterat) sau trialchilboranți cu reactivi Grignard, compuși litiuorganici, aluminiuorganici sau staniuorganici ca agenți alchilanți. Printre derivații funcționali se pot cita *organohalogenoboranii*, RBX_2 și R_2BX (X = halogen), *acizii boronici*, $RB(OH)_2$, și *borinici*, R_2BOH, esterii lor, $RB(OR')_2$ și R_2BOR', *organoaminoboranii*, $RB(NR'R'')_2$ și $R_2BNR'R''$, *organomercaploboranii*, $RB(SR')_2$ etc. Hidrurile R_2BH și RBH_2 dimerizează, realizînd structuri analoage diboranului. Derivații organici ai borazinei, boroxinei și borsulfolului constituie clase vaste de compuși bororganici, la care se adaugă și alți derivați organici ai unor cicluri anorganice cu b. ca de exemplu compuși cu cicluri pentaatomice:



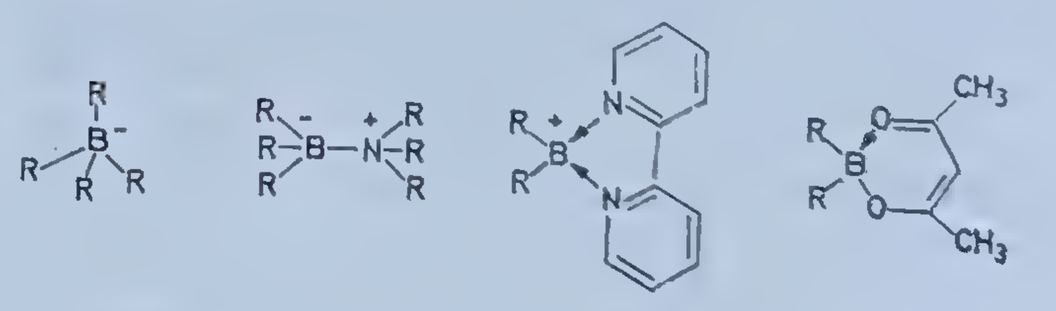
precum și heterocicluri organice cu b. ca heteroatom:



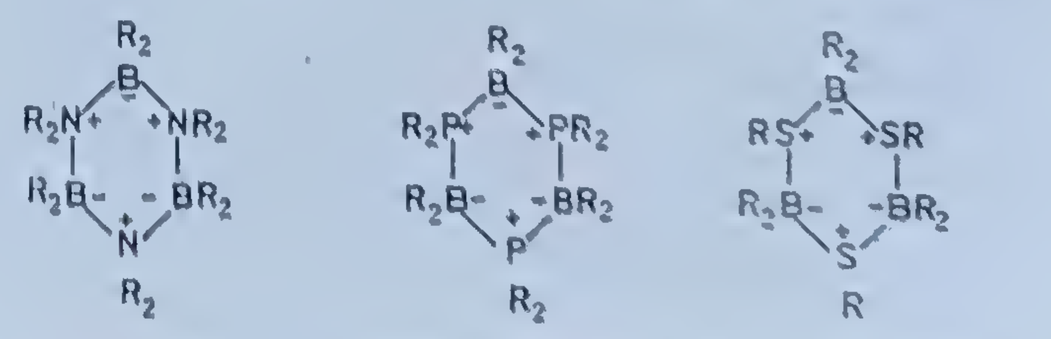
sau compuși policiclici aromatici în care o grupare C=C a fost înlocuită cu gruparea izoelectronică B←N:



Compușii bororganici cu bor tetracoordinat cuprind anionii $[BR_4]^-$ citați mai sus, aducții boranilor cu amine $R_3B.NR_3$, complecșii de boroniu $[R_2B \cdot bipy]^+$ sau compușii chelatici cu acetilacetonă $R_2B(acac)$:

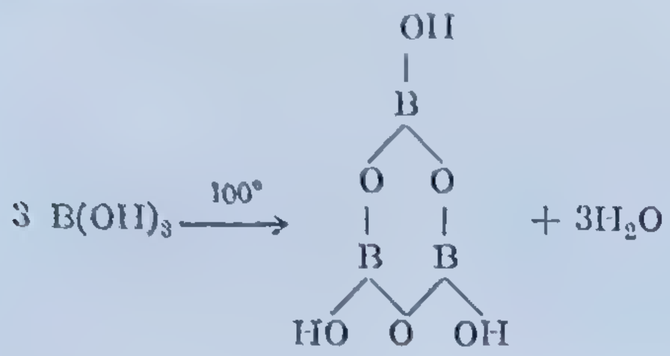


Mai mulți derivați organici ai unor heterocicluri anorganice cu b. conțin, de asemenea, b. tetracoordinat; aceste combinații se disting printr-o stabilitate neașteptat de ridicată.



Compușii bororganici rețin atenția ca reactivi și intermediari în sinteza organică. O deosebită importanță a dobîndit reacția de *hidroborare* (H. C. Brown) — descoperire recent distinsă

mează cristale triclinice, $a = 7{,}04$, $b = 7{,}04$, $c = 6{,}56$ Å, $\alpha = 101{,}10°$, $\beta = 92{,}30°$, $\gamma = 120°$, $d = 1{,}48$, p.t. 169°C (cu descompunere); căldura de formare $\Delta H^\circ_{298} = -260{,}2$ kcal/mol. La încălzire începe să piardă apă la 70°C și peste 100°C trece în *acid metaboric*, $(HO-BO)_3$, un trimer ciclic, format din grupe trigonale plane BO_3:



Acidul metaboric există în trei modificații polimorfe. *Acidul diboronic*, $(HO)_2B-B(OH)_2$, mai puțin studiat, se formează la hidroliza dibortetraclorurii.

— *Combinații complexe.* Formarea combinațiilor complexe cu atom central de **b.** are drept cauză tendința acestuia de a-și ocupa orbitalul de valență vacant în compușii trisubstituiți. S-a amintit comportarea de acid Lewis a halogenurilor (v. și *Acizi Lewis*), cu formarea unor aducți sau adiția ionului F^- la trifluorura de bor, cu formarea *acidului tetrafluoroboric*, $H[BF_4]$. Sărurile acestuia, *tetrafluoroborații*, conțin anionul tetraedric $[BF_4]^-$, foarte stabil. Se pot forma prin reacția trifuolrurii cu halogenuri alcaline:

$$BF_3 + KF = K[BF_4]$$

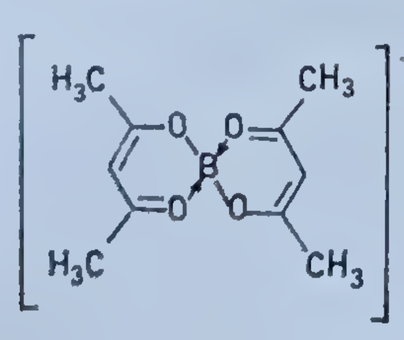
$$4BF_3 + 3KCl = 3K[BF_4] + BCl_3$$

Sărurile de potasiu și rubidiu ale anionului $[BF_4]^-$ sînt greu solubile în apă. Acidul boric formează cu acidul fluorhidric anionul $[BF_4]^-$, dar și *hidroxifluoroboraţi* complecși $[BF_3(OH)]^-$, $[BF_2(OH)_2]^-$ și $[BF(OH)_3]^-$, în funcție de *p*H și de concentrație:

$$B(OH)_3 + 4HF = H_3O^+ + [BF_4]^- + 2H_2O$$

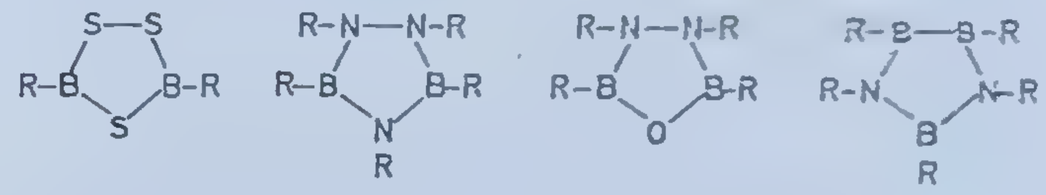
$$[BF_4]^- + H_2O = [BF_3OH]^- + HF$$

Se cunosc și alți *tetrahalogenoboraţi*, $M[BX_4]$, a căror stabilitate scade în ordinea $Cl > Br > I$. Cu acetilacetona se formează un complex cationic:

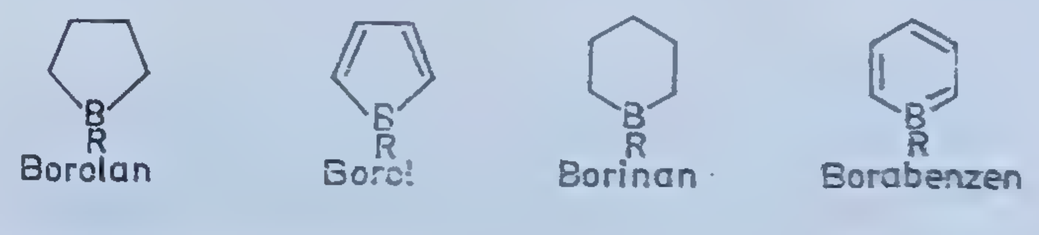


— *Compuși heterociclici.* Borul are o mare tendință de a forma heterocicluri anorganice, mai ales hexaatomice (v. *Borazină*, *Boroxină*, *Borsulfol*) și pentaatomice (în special cu sulf și azot), cunoscute de obicei sub formă de derivați organici (cu grupe alchil sau aril la bor).

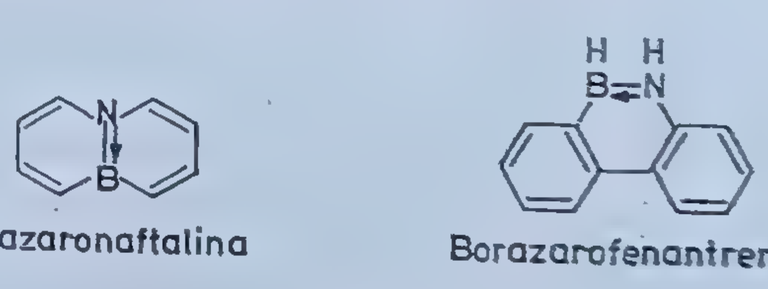
— *Compuși bororganici.* Se cunosc compuși bororganici care conțin de la una la patru legături bor-carbon; în *organoborani*, BR_3, și în *tetrariliboraţi*, $[BR_4]^-$, **b.** este legat exclusiv de carbon. Compușii mono- și diorganosubstituiți conțin în moleculă una sau două grupări funcționale. Cationii R_2B^+ se stabilizează numai prin coordinarea suplimentară a unor diamine terțiare, de exemplu bipiridil. O clasă deosebită de compuși bororganici sînt carboranii (v. *Carborani*). Compușii bororganici cu **b.** tricoordinat manifestă o mare diversitate. *Triorganoboranii*, BR_3 (R = alchil, aril), se prepară prin reacția dintre trifluorura de bor (eterat) sau trialchiliboraţi cu reactivi Grignard, compuși litiuorganici, aluminiuorganici sau staniuorganici ca agenți alchilanți. Printre derivații funcționali se pot cita *organohalogenoboranii*, RBX_2 și R_2BX (X = halogen), *acizii boronici*, $RB(OH)_2$, și *borinici*, R_2BOH, esterii lor, $RB(OR')_2$ și R_2BOR', *organoaminoboranii*, $RB(NR'R'')_2$ și $R_2BNR'R''$, *organomercaploboranii*, $RB(SR')_2$ etc. Hidrurile R_2BH și RBH_2 dimerizează, realizînd structuri analoage diboranului. Derivații organici ai borazinei, boroxinei și borsulfolului constituie clase vaste de compuși bororganici, la care se adaugă și alți derivați organici ai unor cicluri anorganice cu **b.** ca de exemplu compuși cu cicluri pentaatomice:



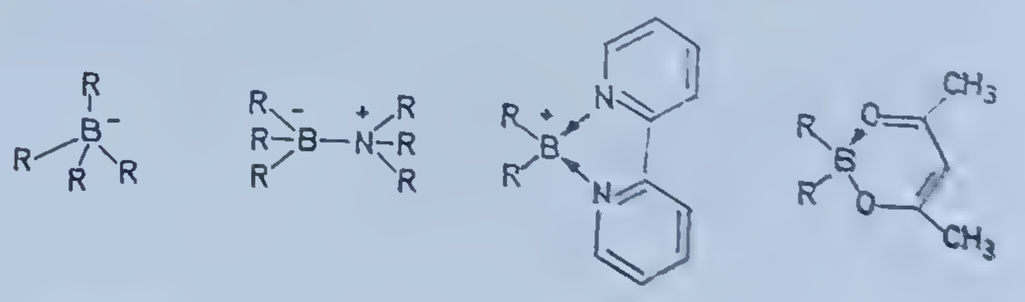
precum și heterocicluri organice cu **b.** ca heteroatom:



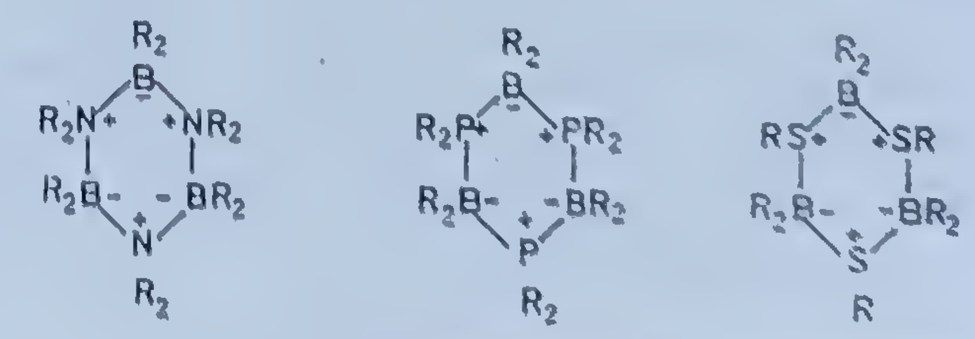
sau compuși policiclici aromatici în care o grupare C=C a fost înlocuită cu gruparea izoelectronică B←N:



Compușii bororganici cu bor tetracoordinat cuprind anionii $[BR_4]^-$ citați mai sus, aducții boranilor cu amine $R_3B.NR_3$, complecșii de boroniu $[R_2B \cdot bipy]^+$ sau compușii chelatici cu acetilacetonă $R_2B(acac)$:



Mai mulți derivați organici ai unor heterocicluri anorganice cu **b.** conțin, de asemenea, **b.** tetracoordinat; aceste combinații se disting printr-o stabilitate neașteptat de ridicată.



Compușii bororganici rețin atenția ca reactivi și intermediari în sinteza organică. O deosebită importanță a dobîndit reacția de *hidroborare* (H. C. Brown) — descoperire recent distinsă

cu premiul Nobel, care constă în adiţia boranilor la olefine :

$$3\,R-CH=CH_2 + H_3B\cdot NR_3' \rightarrow B(CH_2CH_2R)_3 + NR_3'$$

Datorită reactivităţii remarcabile şi uşurinţei de scindare a legăturii B—C cu diferiţi reactivi, compuşii bororganici preparaţi prin hidroborare pot fi transformaţi în tipuri variate de compuşi şi această reacţie şi-a găsit numeroase aplicaţii în sinteza organică fină.

Bibl.: *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry.* Boron, 1971 ; Supplement vol. I, 1976, vol. II, 1981 ; *Boron Compounds* vol. I—XX, 1974—1980; *Boron Compounds First Supplement* vol. I—III, 1980—1981, Springer Verlag, Berlin; Spacu, P., Gheorghiu, C., Stan, M., Brezeanu, M., *Tratat de chimie anorganică*, vol. III, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978; Marcu, G., Brezeanu, M. ş.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981. Muetterties, E. L. (Editor), *The Chemistry of Boron and its Compounds*, J. Wiley, New York, 1967; Haiduc, I., *Chimia compuşilor metalorganici*, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1974; Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Compounds*, Wiley-Interscience, London, 1970.

BORANI, combinaţii binare ale borului cu hidrogenul (hidruri de bor); descoperite şi studiate de A. Stock (între 1912 şi 1936) care a preparat şi caracterizat compuşi cu compoziţia B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, B_6H_{10} şi $B_{10}H_{14}$. Mai recent au fost obţinuţi şi caracterizaţi şi alţi borani printre care B_6H_{12}, $B_{14}H_{18}$, $B_{14}H_{20}$ şi $B_{20}H_{16}$. Denumirea **b.** reflectă compoziţia, indicîndu-se numărul de atomi de bor printr-un prefix numeric, iar numărul atomilor de hidrogen prin cifre arabe în paranteze rotunde; diboran(6), tetraboran(10), pentaboran(9), decaboran(14) etc. Compoziţia **b.** nu corespunde concepţiilor clasice despre valenţă, iar structura a putut fi explicată numai prin generalizarea teoriei legăturii chimice, prin introducerea noţiunilor de legături tricentrice bielectronice şi policentrică polielectronică. **B.** inferiori sînt sensibili la acţiunea oxigenului şi apei, manifestă stabilitate termică moderată, se autoaprind la aer; cei superiori sînt mai stabili. Au mai fost menţionaţi în literatură **b.** B_8H_{12}, B_8H_{14}, B_9H_{15}, $B_{10}H_{16}$, $B_{13}H_{19}$, $B_{15}H_{23}$, $B_{16}H_{20}$, $B_{18}H_{22}$, $B_{20}H_{26}$ mai puţin studiaţi. Prepararea şi manipularea **b.** necesită condiţii speciale şi precauţii deosebite pentru evitarea contactului cu oxigenul din aer şi vaporii de apă din atmosferă. Se lucrează de obicei în vid, în aparatură de sticlă, la temperaturi joase. Primele metode de preparare se bazau pe reacţia dintre borura de magneziu, MgB_2, şi acizi, rezultînd un amestec a cărui separare era laborioasă şi dificilă. Metodele moderne se bazează pe piroliza diboranului(6). Diboranul(6) se prepară prin tratarea borohidrurii de sodiu, $NaBH_4$, cu acid ortofosforic concentrat sau prin tratarea aceleiaşi borohidruri cu o soluţie de trifluorură de bor în eter:

$$4BF_3 + 3\,NaBH_4 = 2\,B_2H_6 + 3\,NaBF_4$$

Diboran se mai formează în reacţia dintre hidrura de sodiu şi o hidrură de bor la 200°C sau prin reducerea halogenurilor de bor cu hidrogen în prezenţă de catalizatori. Prin piroliza diboranului la 100°C se obţine decaboran(14), iar la 250°C în atmosferă de hidrogen rezultă pentaboran(9). În cantităţi mari, decaboranul(14) se prepară prin piroliza diboranului(6) în prezenţa eterului metilic, la 150°C, sub presiune. Tetraboranul(10) se formează încălzind diboranul(6) între 100—200°C în vid. Structura **b.** a fost stabilită prin difracţia razelor X şi constă din agregate polinucleare din atomi de bor, formate prin legături bicentrice bielectronice B—B şi tricentrice bielectronice B—B—B, B...H...B şi B(B)B, iar hidrogenul apare în grupări terminale B—H şi în punţi tricentrice B...H...B.

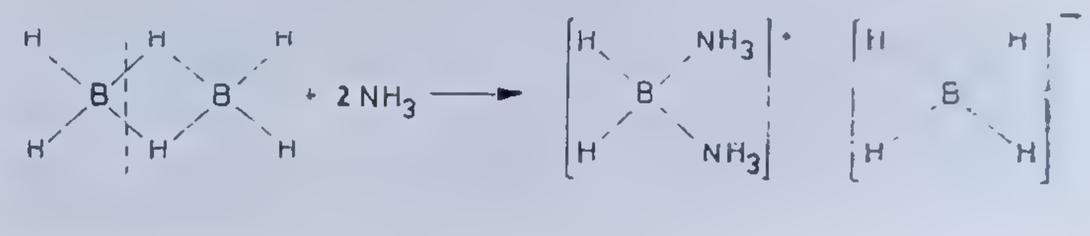
B. sînt compuşi cu deficit de electroni, în sensul că numărul de legături directe dintre atomi este mai mare decît numărul perechilor de electroni necesare pentru realizarea lor. Astfel, există o mare deosebire între **b.** şi hidrocarburi, principiile structurale care stau la baza formării lor fiind total diferite.

— *Boranul*, BH_3, ar fi hidrura de bor a cărei compoziţie corespunde valenţei clasice a elementului. Nu poate fi izolat liber, ci numai sub formă de aducţi ca $BH_3\cdot PF_3$, $BH_3\cdot CO$, $BH_3\cdot NR_3$ etc. Se formează la descompunerea termică a aductului $BH_3\cdot PF_3$, dar dimerizează imediat sau suferă alte transformări, în funcţie de condiţii.

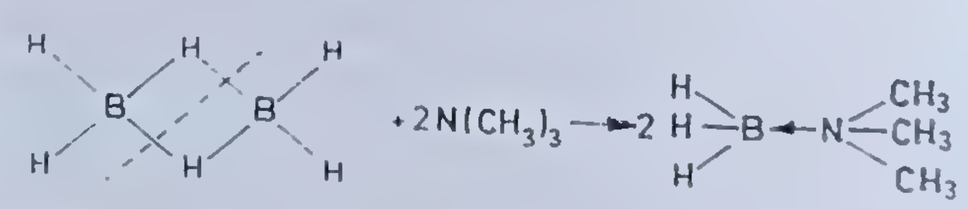
— *Diboranul(6)*, este punctul de plecare pentru sinteza celorlalţi borani şi este un reactiv important în sinteza organică, în aşa-numita reacţie de *hidroborurare* (descoperită de H. C. Brown) care constă în adiţia boranului BH_3 (incapabil de existenţă liberă) la dubla legătură carbon-carbon. Este un gaz foarte toxic, care arde cu mare degajare de energie (—2137,7 kJ/mol)

$$B_2H_6 + 3\,O_2 = B_2O_3 + 3\,H_2O$$

Diboranul(6) este o substanţă foarte reactivă, care reacţionează cu amoniacul scindîndu-se asimetric :



şi cu trimetilamina scindîndu-se simetric :



Este un reducător puternic; reduce acizii organici şi esterii lor, aldehidele, nitrilii, azoderivaţii.

— *Tetraboranul(10)* se formează tratînd monoiododiboran cu amalgam de sodiu :

$$2\,B_2H_5I + 2\,Na \rightarrow B_4H_{10} + 2\,NaI$$

sau încălzind pentaboranul(11) la 100°C cu hidrogen. Este un lichid volatil, care se descompune încet la rece, mai repede la cald.

— *Pentaboranul(9)* este un lichid toxic, care poate exploda la aer. Cu halogenii formează compuşi monohalogenaţi, iar cu olefinele, la 150°C, formează alchilderivaţi. Formează un aduct cu amoniacul $B_5H_9\cdot 4NH_3$.

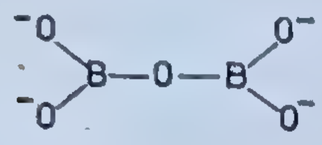
— *Decaboranul(14)* este cel mai stabil dintre **b.** şi se prepară în cantităţi mari, în vederea utilizării drept combustibil pentru rachete. Formează cu halogenii derivaţi de substituţie, iar cu halogenurile de alchil în prezenţa $AlCl_3$ se alchilează formînd derivaţi alchilici polisubstituiţi. Are un miros specific neplăcut. Este insolubil în apă, solubil în alcool, eter, benzen, sulfură de carbon.

Bibl.: Spacu, P., Stan, M., Gheorghiu, C., Brezeanu, M., *Tratat de Chimie Anorganică*, vol. III, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978 ; *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, New Supplement Series. Boron Compounds*, vol. I—XX, Springer Verlag, Berlin, 1951—1980 ; Muetterties, E. L., *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York, 1975 ; Lipscomb, W. N., *Boron Hydrides*, Benjamin, New York, 1963 ; Purcell, K. F., Kotz, J. C., *Inorganic Chemistry*, Saunders, Philadelphia, 1977.

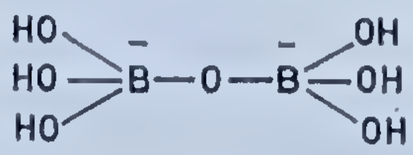
BORAȚI, derivați ai acizilor borului, care conțin bor, oxigen și un metal. Borul formează o mare varietate de anioni cu oxigen, mono- și polinucleari. Se cunosc foarte puțini b. care derivă de la acidul boric, $B(OH)_3$, prin înlocuirea hidrogenului cu metale. Acidul boric nu este un acid donor de protoni, ci un acid Lewis, care în mediu apos formează anionul $[B(OH)_4]^-$:

$$B(OH)_3 + 2H_2O = [B(OH)_4]^- + H_3O^+$$

Acest anion este prezent în mineralele *bandylit*, $CuCl[B(OH)_4]$, și *teepleit*, $Na_3[B(OH)_4]Cl$. În anion, sarcina negativă este localizată la borul tetracoordinat. Majoritatea b. cunoscuți conțin anioni polinucleari, formați prin unirea unor grupări trigonale plane BO_3 și tetraedrice BO_4, prezente ca unități structurale, care se pot uni prin punerea în comun a unor atomi de oxigen. Cazurile cele mai simple sînt diboraților, care pot conține un anion format din două grupe trigonale plane $[B_2O_5]^{4-}$, de exemplu în piroboraților $Co_2[B_2O_5]$, $Fe_2[B_2O_5]$ sau $Mg_2[B_2O_5]$, sau din două grupe tetraedrice $[B_2O(OH)_6]^{2-}$, ca în mineralul *pinnoit*, $Mg[B_2O(OH)_6]$:

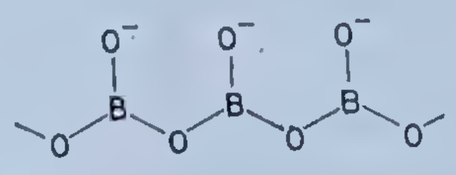


$[B_2O_5]^{4-}$

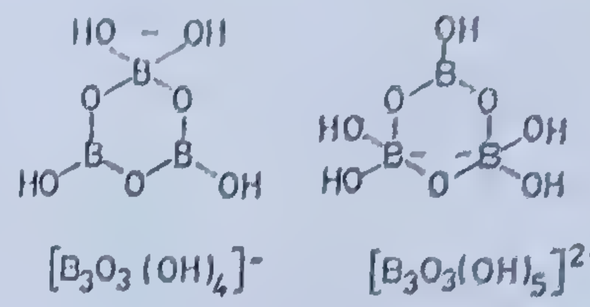


$[B_2O(OH)_6]^{2-}$

Există mari deosebiri structurale între boraților anhidri și boraților hidratați, chiar dacă raportul metal : bor : oxigen este același, diferind doar conținutul în apă. Boraților anhidri sînt de regulă compuși macromoleculari (polimeri). Cei mai simpli sînt *metaboraților anhidri* alcalino-pămîntoși, de exemplu $Ca[BO_2]_2$, care conțin lanțuri polimere simple, formate din unități trigonale plane :

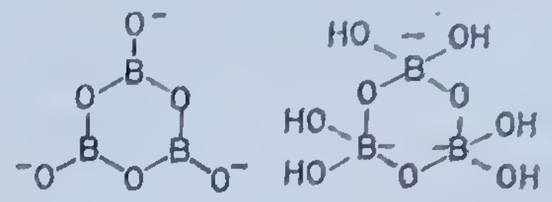


Alți poliboraților anhidri au structuri mai complicate, conținînd unități ciclice, legate între ele prin punți de oxigen. Boraților hidratați conțin anioni mono- sau poliborici de mărime determinată. Compoziția stoichiometrică, formulată de obicei tot cu hidrogenul ca apă de cristalizare, de exemplu $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$, nu redă structura reală a anionului, o parte din apă fiind de fapt apă de constituție, prezentă sub formă de grupe OH legate la atomii de bor coordinați tetraedric. În soluții apoase de acid boric și boraților, ca și în stare solidă, au fost puși în evidență anionii ciclici $[B_3O_6(OH)_4]^-$ și $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$, formați din grupe mixte, trigonale și tetraedrice :



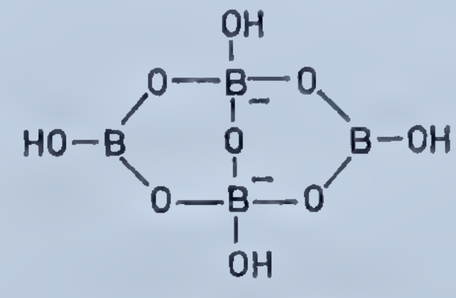
$[B_3O_3(OH)_4]^-$ $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$

Anionii formați din unități identice, trigonale plane $[B_3O_6]^{3-}$ sau tetraedrice $[B_3O_3(OH)_6]^{3-}$ sînt de asemenea cunoscuți în stare solidă, dar sînt nestabili în soluție apoasă și disproporționează.

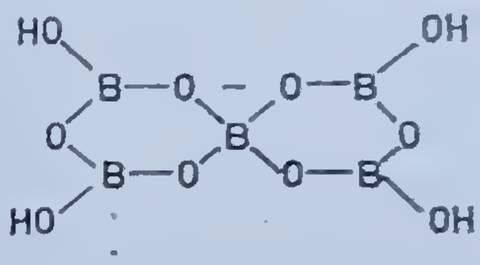


$[B_3O_6]^{3-}$ $[B_3O_3(OH)_6]^{3-}$

Au fost de asemenea puși în evidență anioni biciclici, ca $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ și $[B_5O_6(OH)_4]^-$. Boraxul, formulat de obicei ca $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, conține de fapt anionul $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$, prezent și în alți tetraboraților hidratați.



$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$



$[B_5O_6(OH)_4]^-$

Prin adiționarea succesivă a unor grupe OH la atomi de bor trigonali, aceștia realizează coordinare tetraedrică, rezultînd anioni biciclici cu sarcină negativă mai mare, de exemplu $[B_5O_6(OH)_5]^{2-}$ și $[B_5O_6(OH)_6]^{3-}$. Se remarcă în toate cazurile prezența ciclurilor hexaatomice B_3O_3, caracteristice boroxinelor (V. *boroxină*). Prin deshidratarea boraților ciclici citați au loc reacții de policondensare $\rangle B-OH + HO-B\langle \rightarrow$ $\rightarrow \rangle B-O-B\langle + H_2O$ cu formare de punți B—O—B între unitățile ciclice, formîndu-se structuri macromoleculare ; boraților anhidri conțin în structura lor asemenea catene polimere formate din cicluri interconectate, ionii pozitivi ai metalelor neutralizînd sarcinile negative de la atomii de bor coordinați tetraedric. În tabelul 1 sînt ilustrate structurile citate cu exemple de boraților sintetici sau naturali.

Tabelul 1

Structura boraților

Anion	Compus sau mineral		Tip de structură*
	Formulă	Denumire	
Boraților monomeri (mononucleari)			
$[BO_3]^{3-}$	$Mg_3[BO_3]_2$	kotoit	Δ
$[B(OH)_4]^-$	$CuCl[B(OH)_4]$	bandylit	t
	$Na_3[B(OH)_4]Cl$	teepleit	t

* Se indică numărul de unități tetraedrice (t) și trigonale (Δ) în anion.

continuare *Tabelul 1*

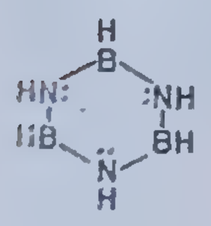
Anion	Compus sau mineral		Tip de structură*
	Formulă	Denumire	
Borați dinucleari (diborați)			
$[B_2O_5]^{4-}$	$Mg_2[B_2O_5]$	sintetic	2Δ
$[B_2O(OH)_6]^{2-}$	$Mg[B_2O(OH)_6]$	pinnoit	2t
Borați monociclici (triborați)			
$[B_3O_6]^{3-}$	$Na_3[BO_2]_3$	sintetic	3Δ
$[B_3O_3(OH)_4]^-$	$Mg[B_3O_3(OH)_4]_2 \cdot H_2O$	aksait	2Δ, 1t
$[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$	$Ca[B_3O_3(OH)_5] \cdot 4H_2O$	inyoit	Δ, 2t
	$Ca[B_3O_3(OH)_5] \cdot H_2O$	meyerhofferit	
	$Mg[B_3O_3(OH)_5] \cdot 5H_2O$	lesserit	
	$CaMg[B_3O_3(OH)_5]_2 \cdot 6H_2O$	inderborit	
$[B_3O_3(OH)_6]^{3-}$	$K_3[B_3O_3(OH)_6] \cdot H_2O$	sintetic	3t
Borați biciclici (tetra-și pentaborați)			
$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$	$Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$	borax	2Δ, 2t
$[B_5O_6(OH)_4]^-$	$K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$	sintetic	1t, 4Δ
$[B_5O_6(OH)_6]^{3-}$	$NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5H_2O$	ulexit	3t, 2Δ
Borați polimeri			
$[BO_2]_n^{n-}$	$Ca[BO_2]_2$	sintetic	Δx
$[B_3O_4(OH)_3]_n^{2n-}$	$Ca[B_3O_4(OH)_3] \cdot H_2O$	colemanit	$(2t, 1\Delta)_x$
$[B_4O_6(OH)_2]_n^{2n-}$	$Na_2[B_4O_6(OH)_2] \cdot 3H_2O$	kernit	$(2\Delta, 2t)_x$

* Se indică numărul de unități tetraedrice (t) și trigonale (Δ) în anion.

Bibl.: Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, London, 1970; Muetterties, E. L. (Editor), *The Chemistry of Boron and its Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 1967; *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Boron Compounds. Part 7. Boron Oxides. Boric Acids. Borates*, Springer Verlag, Berlin, 1975; *First Supplement*, vol. III, 1981.

BORAX v. BOR.

BORAZINĂ, $B_3N_3H_6$, denumită și „benzen anorganic" sau borazol, compus ciclic anorganic, izoelectronic cu benzenul, conținînd un ciclu plan hexaatomic. Lichid incolor, p.t. — 56°C, p.f. 55°, n^{20} 1,3821, preparat în 1926 de Stock și Pohland prin descompunerea aductului dintre diboran și amoniac: $3\ B_2H_6 \cdot 2NH_3 \rightarrow 2B_3N_3H_6 + 12\ H_2$. Se poate prepara mai convenabil prin încălzirea clorurii de amoniu cu borohidrură de litiu sau de sodiu:

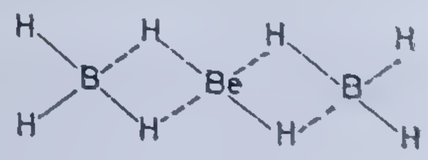


$$3\ MBH_4 + 3\ NH_4Cl \rightarrow B_3N_3H_6 + 9\ H_2 + 3\ MCl\ (M = Li, Na)$$

sau prin reducerea B-triclorborazinei cu $LiBH_4$. Se cunosc derivați organici și anorganici ai b. *B-Triclorborazina*, $Cl_3B_3N_3H_3$, se obține prin reacția dintre triclorura de bor și clorura de amoniu, sau direct din BCl_3 și amoniac, la 100°C. Similar se prepară *B-tribromborazina*, $Br_3B_3N_3H_3$, în timp ce *B-trifluorborazina*, $F_3B_3N_3H_3$, se obține prin tratarea B-triclorborazinei cu KBF_4, SbF_3 sau TlF_3. Au fost obținuți numeroși derivați organici B-substituiți, $(RBNH)_3$, preparați prin reacția dintre organodicloroboruri, $RBCl_2$, și amoniac sau derivați N-substituiți, $(HBNR)_3$, preparați din diboran și amine primare, la încălzire, sau prin alte reacții. Halogenoderivații, $(XBNR)_3$, permit numeroase reacții de substituție, prin înlocuirea halogenului cu grupe OH, OR, NH_2, NHR, NR_2, SR etc. Ciclul anorganic B_3N_3 care stă la baza b. și a derivaților săi are o structură foarte asemănătoare cu a benzenului și manifestă oarecare caracter aromatic. Deși b. nu are vreo aplicație practică importantă, chimia derivaților săi a suscitat mult interes. Au fost obținuți polimeri care conțin în catenă nuclee borazinice, cu stabilitate termică remarcabilă.

Bibl.: Haiduc, I., *Introducere în chimia ciclurilor anorganice*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1960; Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley, London, 1970.

BOROHIDRURI, compuși ai metalelor cu anioni derivați de la borani. Cele mai simple sînt **b.** care conțin anionul BH_4^- (tetrahidroborat). **B.** metalelor alcaline și de toriu sînt substanțe solide, cristaline, nevolatile, cu structură ionică, cu temperatura de descompunere următoare: KBH_4 500°C, $NaBH_4$ 400°C, $LiBH_4$ 275°C, $Th(BH_4)_4$ 204°C. **B.** de beriliu, aluminiu, titan și uraniu sînt volatile, puțin stabile termic, sensibile la apă. Se presupune că sînt compuși cu legături tricentrice, bielectronice, de exemplu:



— *Borohidrura de litiu*, $LiBH_4$, solid cristalin, p.t. 275°C (cu descompunere), presiune de vapori sub 10^{-4} mm Hg la 0°. Se prepară prin reacția dintre diboran și hidrură de litiu, etillitiu sau etoxid de litiu în eter:

$$B_2H_6 + 2\ LiH \rightarrow 2\ LiBH_4$$

$$2\ B_2H_6 + 3\ LiC_2H_5 \rightarrow 3\ LiBH_4 + B(C_2H_5)_3$$

$$2\ B_2H_6 + 3\ LiOC_2H_5 \rightarrow 3\ LiBH_4 + B(OC_2H_5)_3$$

sau prin reacția de dublu schimb între $NaBH_4$ și LiCl. Este stabilă la aer, se dizolvă în apă, fără hidroliză; la 20°C formează $Li[BH_3(OH)]$ iar la 100° formează $Li[BH_2(OH)_2]$, cu degajare de hidrogen. Cu metanolul reacționează chiar la −100°C:

$$LiBH_4 + 4\ CH_3OH \rightarrow B(OCH_3)_3 + LiOCH_3 + 4\ H_2$$

În stare cristalină este izomorf cu $LiAlH_4$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, și $MgSO_4$, conținînd cationi Li^+ și anioni BH_4^-.

— *Borohidrura de sodiu*, $NaBH_4$, solid alb, se prepară din hidrura de sodiu și trimetilborat la 250°C:

$$4\ NaH + B(OCH_3)_3 \rightarrow NaBH_4 + 3\ NaOCH_3$$

iar produsul se extrage cu amoniac lichid, sau prin tratarea metilatului de sodiu cu diboran:

$$3\ NaOCH_3 + 2\ B_2H_6 \rightarrow 3\ NaBH_4 + B(OCH_3)_3$$

Este stabilă pînă la 300°C în aer și 400°C în vid. Se dizolvă în amoniac lichid, izopropilamină, dar este insolubilă în eter sau dioxan. Cu apa hidrolizează lent la rece și rapid la cald, cu degajare de hidrogen:

$$3\ NaBH_4 + 6\ H_2O \rightarrow 12\ H_2 + Na_3B_3O_6$$

și este descompusă de acizi:

$$2\ NaBH_4 + 2HCl \rightarrow 2\ NaCl + B_2H_6 + 2\ H_2$$

Este un reducător în soluții slab alcaline; reduce aldehidele și cetonele la alcooli, dar nu reduce acizii, esterii, nitrilii sau nitroderivații. Servește la prepararea altor borohidruri prin reacții de dublu schimb.

— *Borohidrura de potasiu*, KBH_4, solid cristalin, se prepară prin reacția dintre metilatul de potasiu și borohidrură de sodiu.

— *Borohidrura de beriliu*, $Be[BH_4]_2$, solid, p.t. 123°C (sub presiune), sublimează la 91,3°C, presiune de vapori 0,5 mm Hg la 0°C. Se prepară tratînd $BeCl_2$ cu $NaBH_4$ sau prin reacția dintre hidrura de beriliu sau dimetilberiliu cu diboran:

$$BeCl_2 + 2\ NaBH_4 \rightarrow Be[BH_4]_2 + 2\ NaCl$$

$$3\ Be(CH_3)_2 + 4B_2H_6 \rightarrow 3\ Be[BH_4]_2 + 2\ B(CH_3)_3$$

Este autoinflamabilă la aer, reacționează violent cu apa, formează un compus de adiție cu trimetilamina $(CH_3)_3N \cdot Be[BH_4]_2$.

— *Borohidrura de aluminiu*, $Al[BH_4]_3$, lichid, p.t −64,5°C, p.f. 44,5°C, presiune de vapori 119 mm Hg la 0°C. Explodează în prezența vaporilor de apă. Se prepară prin reacția dintre trimetilaluminiu și diboran:

$$Al(CH_3)_3 + 2\ B_2H_6 \rightarrow Al[BH_4]_3 + B(CH_3)_3$$

sau prin dublu schimb, din $AlCl_3$ și $LiBH_4$.

— *Borohidrura de toriu*, $Th[BH_4]_4$, și *borohidrura de uraniu*, $U[BH_4]_4$, preparate prin reacții de dublu schimb, se numără printre compușii cei mai volatili ai celor două metale, ceea ce dovedește o structură covalentă, care conține legături tricentrice bielectronice Th...H...B și U...H...B. Sînt relativ nestabile termic, reacționează cu oxigenul și apa.

— *Borohidruri polinucleare*. Se cunoaște anionul octahidrotriborat $B_3H_8^-$, sub formă de săruri alcaline, care se prepară prin reacția:

$$5\ NaBH_4 + 4\ BF_3 \cdot OR_2 \rightarrow 2\ NaB_3H_8 +$$

$$+3\ NaBF_4 + 2\ H_2 + 4\ R_2O\ (R = C_2H_5)$$

S-a obținut o serie de anioni $[B_nH_n]^{2-}$ (*closoboranți*) caracterizați printr-o stabilitate surprinzătoare. Valorile lui n pot fi cuprinse între 6 și 12. Asemenea anioni se formează fie prin disocierea acidă a unor borani superiori, în mediu bazic, fie prin reacții de policondensare a boranilor inferiori, după cum rezultă din reacțiile:

$$B_{10}H_{14} + 2\ NH_3 \rightarrow [H_3NH]_2^+\ [B_{10}H_{10}]^{2-} + H_2$$

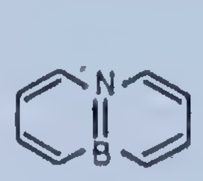
$$5\ B_2H_6 + 2\ NaBH_4 \xrightarrow{180^\circ} Na_2[B_{12}H_{12}]^{2-} + 13\ H_2$$

Anionul $B_9H_9^{2-}$ se formează alături de $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ și BH_4^- la piroliza (200—230°C) octahidrotriboraților alcalini: în prezența eterului, produsul principal al reacției este anionul $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Prin oxidarea $[B_9H_9]^{2-}$ se formează anionii $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6, 7, 8 și 12). Mecanismele formării acestor anioni sînt greu de explicat. Structura polianionilor $[B_nH_n]^{2-}$ se bazează pe poliedre regulate cu fețe triunghiulare (n = 6 octaedru; n = 12 icosaedru etc.) ale căror vîrfuri sînt ocupate de grupe BH menținute împreună prin *legături policentrice polielectronice delocalizate* (cu electroni colectivizați). Anionii cu n = 9, 10, 11 și 12 au stabilitate termică ridicată, cauzată de delocalizarea electronilor în interiorul scheletului B_n (caracter aromatic). Anionii $[B_{10}H_{10}]^{-2}$ și $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ sînt stabili și hidrolitic, ceea ce este cu totul neașteptat pentru compuși cu legături B—H, cunoscute ca fiind sensibile la acțiunea apei. Ionul $[B_7H_7]^{2-}$ este cel mai nestabil hidrolitic și degajă hidrogen cînd sărurile sale sînt dizolvate în apă. Caracterul aromatic al polianionilor $[B_nH_n]^{2-}$ se manifestă și în reacțiile lor chimice, analoage cu ale compușilor organici, ca de exemplu halogenarea parțială sau totală a $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ și $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

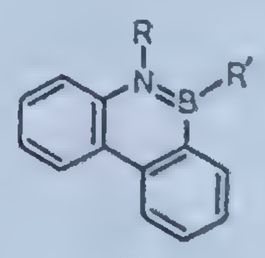
Bibl.: Durrant, P., Durrant, B., *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, J. Wiley, New York, 1970; Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, J. Wiley, New York, 1980.

BOROXARENE și BORAZARENE, compuși aromatici rezultați prin înlocuirea a doi atomi de carbon —CR=CR— ai unei hidrocarburi aromatice cu grupările $-\overset{-}{B}R=\overset{+}{O}-$, respectiv $-\overset{-}{B}R=\overset{+}{N}R'-$. Primii compuși din această clasă au fost obținuți de M.J.S. Dewar în 1957, și anume 10,9-borazaronaftalina, I, și 10,9-borazarofenantrenul, II. Cationul de trifenilboroxaropiriliu (2,4,6-trifenil-1,3,2-dioxaboriniu), III, a fost preparat de A.T. Balaban și colab. în 1970.

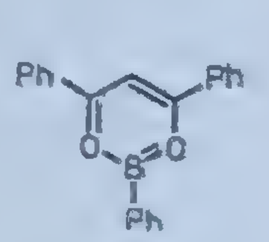
V. și *Bor*



I

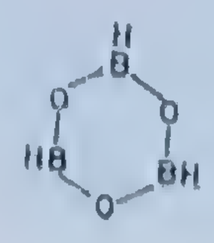


II

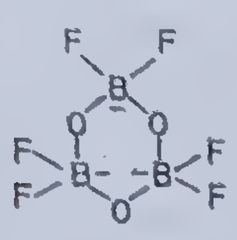


III

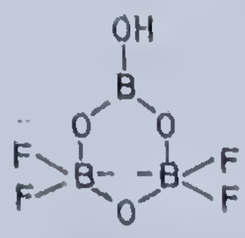
BOROXINĂ, heterociclu anorganic, conținînd trei atomi de bor și trei atomi de oxigen. Compusul nesubstituit, $H_3B_3O_3$, se formează la oxidarea diboranului, prin reacția diboranului cu trioxid de bor sau bor-apă (la 1 000—1 400 K). B. astfel formată, în fază de vapori, se condensează la temperatura azotului lichid; la temperautra camerei se descompune rapid în trioxid de bor și diboran. Derivații substituiți ai b. sînt mai stabili. *Trifluorboroxina* se formează, la temperaturi înalte, în reacția dintre trifluorura de bor și compuși cu oxigen, cel mai bine trioxid de bor. Este stabilă sub −130°C, peste această temperatură disproporționează. În soluții apoase se formează anioni ciclici $[F_3B_3O_3]^{3-}$ și



$[(OH)F_3B_3O_3]^{2-}$, prin reacția dintre acidul boric și $NaHF_2$. Sarea de sodiu, $Na_3[F_6B_3O_3]$, se poate izola în stare solidă.



$[F_6B_3O_3]^{3-}$

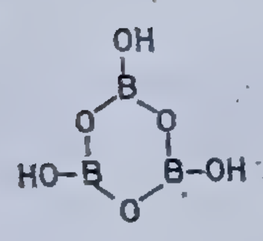


$[(HO)F_4B_3O_3]^{2-}$

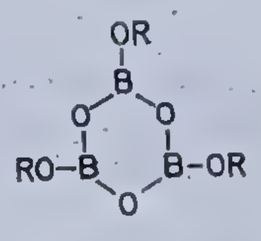
Triclor- și *tribromboroxina*, $X_3B_3O_3$ (X = Cl, Br), se obțin prin reacții analoage, între oxidul de bor și trihalogenura corespunzătoare. *Trihidroxiboroxina*, $(HO)_3B_3O_3$, este mai bine cunoscută sub denumirea de acid metaboric și se formează la încălzirea acidului ortoboric $B(OH)_3$ peste 100°C. Stabili și ușor accesibili sînt derivații organici ai b., $R_3B_3O_3$, care sînt anhidridele acizilor alchil- și arilborici, $RB(OH)_2$, prin deshidratarea cărora se formează. Au mai fost descriși *alcoxi derivați*, $(RO)_3B_3O_3$, și *amide*, $(R_2N)_3B_3O_3$, preparate similar:

$$B(OR)_3 + B_2O_3 = (RO)_3B_3O_3$$

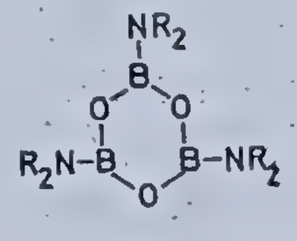
$$B(NR_2)_3 + B_2O_3 = (R_2N)_3B_3O_3$$



$(HO)_3B_3O_3$



$(RO)_3B_3O_3$



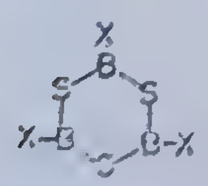
$(R_2N)_3B_3O_3$

Ciclul hexaatomic B_3O_3 stă la baza a numeroși anioni, prezenți în structura poliboraților (v. *Borați*).
Sin. boroxol, ciclotriboroxan.

Bibl.: Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, London, 1970.

BOROXOL v. BOROXINĂ.

BORSULFOL, heterociclu anorganic format prin alternarea a trei atomi de bor cu trei atomi de sulf. Compusul de bază nesubstituit (X = H) nu a fost izolat, fiind doar detectat prin spectrometrie de masă în produșii gazoși ai reacției dintre borul elementar și hidrogenul sulfurat la 1 150—1 300°C. Reacția tribromurii de bor cu hidrogen sulfurat dă naștere unui produs de substituție cu X = SH, *acidul tiometaboric trimer*, iar încălzirea acestuia cu halogenuri de bor conduce la halogenoderivați ai b. (X = Cl, Br); triiodborsulfolul (X = I) se obține din derivatul X = SH cu acid iodhidric. Derivații anorganici ai b. sînt relativ nestabili și au tendința de a se disproporționa:



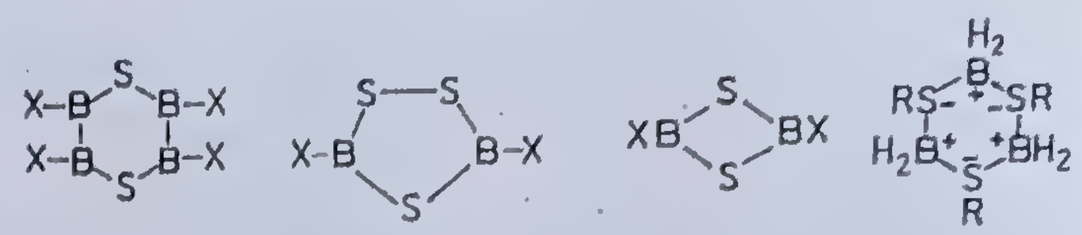
$$(XBS)_3 \rightarrow B_2S_3 + BX_3$$

Derivații organici (X = alchil, aril) sînt mai stabili și se formează prin reacția organodihalogenurilor de bor RBX_2 cu hidrogen sulfurat sau derivați siliconrganici cu sulf:

$$RBX_2 + H_2S \rightarrow 1/3\ (RBS)_3 + 2\ HX$$

$$3\ RBX_2 + (R_3SiS)_3 \rightarrow (RBS)_3 + 3R_3SiX_3$$

S-au mai preparat derivați ai b. în care X = OR, SR, NR. Ciclul B_3S_3 este plan. Se cunosc și alte heterocicluri anorganice cu bor și sulf, înrudite cu b.:



care au fost mai puțin studiate.

Bibl.: Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, London, 1970.

BOURDON, MANOMETRU CU TUB ~, dispozitiv mecanic de măsurare a presiunii, alcătuit dintr-un tub metalic cu secțiunea eliptică și îndoit în spirală sau elice. Tubul

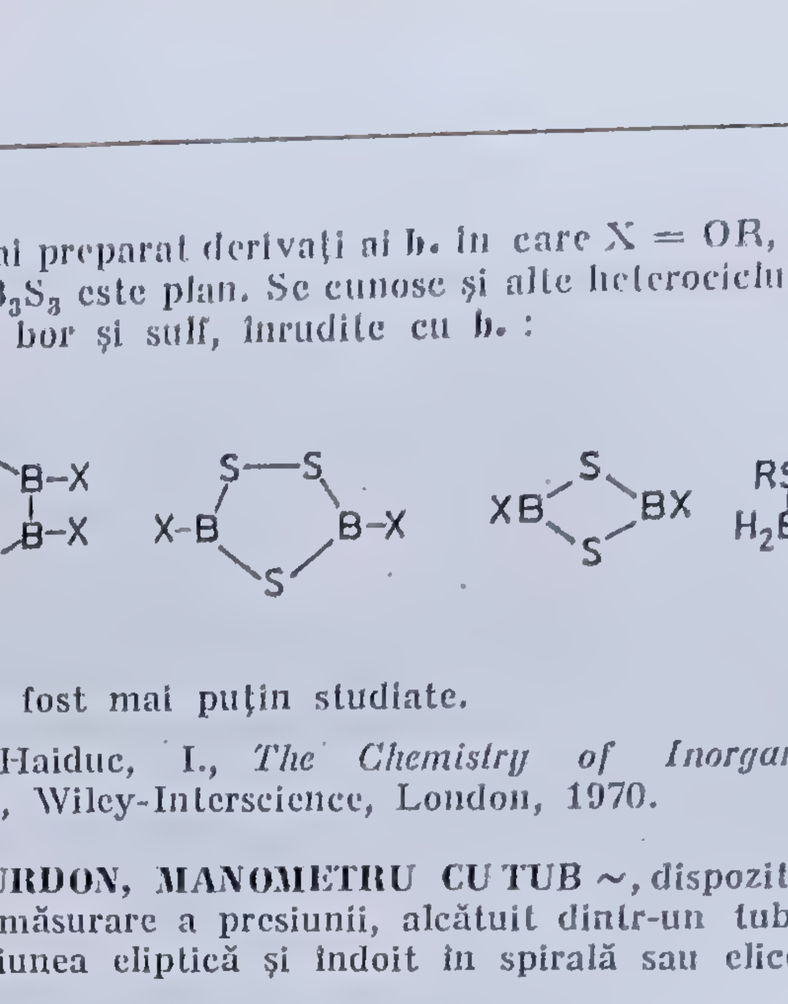


Fig. 1. Manometru cu tub Bourdon.

are un capăt fix iar celălalt, mobil, este în legătură, prin pirghii și angrenaje, cu dispozitivul de afișare. Creșterea presiunii provoacă destinderea tubului. Cele două fenomene rămîn proporționale pe domeniul de măsurare indicat de dispozitivul de afișare. Manometrele cu tub B. se utilizează pînă la presiuni de 2 000 kgf/cm².

BOX-WILSON, METODA ~, metodă inițiată de Box și Wilson pentru programarea experiențelor și măsurătorilor cu scopul de a reduce la minimum numărul lor și de a folosi la maximum conținutul lor informațional. V. *Programarea experiențelor*, *Prelucrarea datelor experimentale*.

BROM, Br, element chimic din familia halogenilor, nemetal, situat în grupa a VII-a principală a sistemului periodic, Z 35, A 79,904, structura stratului electronic exterior $4s^24p^5$, manifestă stările de oxidare −1, +1, +3, +5, +7, potențialele de ionizare succesivă $Br^0 \rightarrow Br^+ \rightarrow Br^{+2} \rightarrow Br^{+3} \rightarrow Br^{+4} \rightarrow Br^{+5}$ 11,844 eV, 21,584 eV, 35,890 eV, —, 119,70 eV; afinitate pentru electron $Br^0 \rightarrow Br^-$ 3,56 eV, raza atomică 1,19 Å, raza ionică Br^- 1,96 Å. A fost descoperit în 1826 de Ballard. Denumirea i se datorește mirosului neplăcut și provine din limba greacă (*bromos*). Scoarța terestră conține $1{,}6 \times 10^{-4}$% în greutate. B. natural conține doi izotopi stabili ^{79}Br (50,56%) și ^{81}Br (49,44%); au fost obținuți artificial 11 izotopi radioactivi. B. se concentrează în sărurile

naturale de potasiu, substituind izomorf ionul Cl^- şi este prezent în apele de sondă (din care se şi extrage), în unele ape minerale, şi, în stare difuză, apare în roci magmatice. *Obţinere.* Pe cale industrială se obţine din apa mării sau a unor lacuri, din reziduurile de la prelucrarea sărurilor de potasiu naturale (silvinit, carnalit) şi din ape minerale care conţin 0,0065—0,40% Br. Se separă treelnd elor prin soluţia care conţine bromuri, acidulată la *p*H 3—3,5, după care **b.** se antrenează cu vapori de apă sau cu un curent de aer, condensînd vaporii în refrigerente ceramice. În cazuri rare se foloseşte şi electroliza bromurilor sau extracţia **b.** cu solvenţi organici.

Întrebuinţări. **B.** se foloseşte în cantităţi mari în sinteza organică, unii derivaţi bromuraţi fiind utilizaţi în medicină sau ca intermediari (bromura de etil, brombenzenul, dibrometanul); de asemenea se consumă pentru prepararea unor săruri (bromuri, bromaţi). **B.** şi „apa de brom" (soluţie diluată de Br_2 în apă) se folosesc ca oxidanţi în chimia analitică.

Proprietăţi fizice şi chimice. **B.** este un lichid greu, de culoare roşie-brună închisă, *d* 3,10 (25°C), p.f. 58,8°C, p.t. —7,2°C, format din molecule diatomice Br_2. Fiind foarte volatil, formează uşor vapori bruni. **B.** solid este o masă roşie, cu luciu aproape metalic, devine incolor la —252°C. Temperatura critică 311°C, presiunea critică 102 atm, căldura de topire 16,14 cal/g, căldura de evaporare 44,8 cal/g, tensiunea de vapori (în mm Hg): 30,0 (la — 12°C), 66 (la 0°C), 173(20°C), 392 (40°C) şi 760 (la 58,8°C). Molecula disociază la încălzire, în proporţie de 0,16% (la 800°C) şi 18,3% (la 1 284°C); căldura de disociere 45,4 kcal/mol. Căldura specifică atomică a **b.** lichid 8,6 (între 13 şi 45°C) şi a **b.** solid 5,6 cal/grad · atom-gram (între —192 şi 108°C). Coeficientul termic de dilatare liniară al **b.** lichid 11×10^{-4} (între 0 şi 30°C). Rezistivitatea electrică a **b.** solid mai mare de 10^8 ohm.cm. Constanta dielectrică 3,2 la temperatura camerei. Este solubil în solvenţi organici (CCl_4, $CHCl_3$, CS_2, eter, benzen, alcool); în apă se dizolvă puţin (3,53 g **b.** în 100 g apă la 20°C) şi sub 5,84°C depune cristale octaedrice, brune-roşii ale hidratului $Br_2 \cdot 8H_2O$. Soluţia saturată de **b.** în apă (cca 3%) este numită „apă de brom" şi are culoarea galben-brună. Solubilitatea apei în **b.** lichid este de cca 0,05%. Reactivitatea chimică a **b.** se situează între cea a clorului şi cea a iodului. Este un oxidant puternic, reacţionează cu numeroase metale formînd bromuri, de asemenea cu fosforul, arsenul, sulful, uneori reacţia necesitînd încălzire pentru iniţiere. Nu reacţionează cu oxigenul, azotul, platina, tantalul. În soluţie apoasă formează *acid hipobromos*, dar acesta este nestabil:

$$Br_2 + H_2O \rightleftarrows HBrO + HBr$$

Cu amoniacul formează un compus $NBr_3 \cdot 6NH_3$ care explodează la —70°C.

Determinare analitică. **B.** elementar se poate detecta prin colorarea fuxinei în roşu violet. Se poate doza prin reacţia cu iodura de potasiu, titrînd iodul eliberat cu tiosulfat. Ionul Br^- se poate doza prin titrare argentometrică şi gravimetric ca AgBr.

Proprietăţi fiziologice, toxicitate. **B.** elementar este toxic; la concentraţii de 0,001% în atmosferă (vapori) irită mucoasele, provoacă lacrimaţie, tuse, chiar hemoragii nazale şi ameţeli, iar la concentraţii de 0,02% provoacă sufocare şi atacă grav căile respiratorii. Doza maximă admisă în aer este de 0,002 mg/litru. Contactul cu pielea provoacă arsuri grave, care se vindecă lent. Ca antidot pentru vaporii de **b.** se miroase amoniac, iar la concentraţii mai mari se inspiră oxigen. De pe piele, **b.** se spală cu multă apă şi soluţie de carbonat de sodiu şi se unge locul atins cu alifii care conţin bicarbonat de sodiu.

Combinaţii. **B.** formează compuşii cei mai stabili în stările de oxidare —1 (bromuri) şi +5 (bromaţi). Starea +1 este mai nestabilă decît la clor, iar stările +3 şi +7, se realizează greu.

— *Acidul bromhidric*, HBr, gaz incolor, fumegă în aer, p.t. —86,9°C, p.f. —66,8°C, temperatura critică 91°C, presiunea critică 81 atm, *d* 2,17 (la —68°C), presiunea de vapori (în atm): 17,1 (la 12°C), 23,8 (26°C), 40,2 (50°C) şi 59,2 (70°C). Este foarte stabil termic; la 1 000°C disociază doar în proporţie de 0,5%. Molecula HBr este polară; moment dipolar 0,79 D. Solubilitatea în apă (g HBr la 100 g apă la 760 mm Hg), 221 (la 0°C), 193 (25°C) şi 130 (la 100°C). Soluţiile apoase de acid bromhidric manifestă proprietăţi acide puternice şi proprietăţi reducătoare. Amestecul azeotropic $HBr\text{-}H_2O$ conţine 47,63% HBr şi fierbe la 124,3° (760 mm Hg). HBr gazos se obţine prin combinarea directă a elementelor componente, la temperatură ridicată. În laborator se obţine fie prin hidroliza PBr_3, fie prin reacţia dintre benzen sau tetralină cu **b.** elementar, prinzînd în apă HBr degajat. Se foloseşte la prepararea bromurilor. *Bromurile* metalelor sînt săruri tipice, solubile în apă; se obţin fie direct prin acţiunea **b.** elementar asupra metalelor, fie tratînd cu acid bromhidric oxizii, hidroxizii sau carbonaţii. Unele metale tranziţionale (de ex. argintul) formează bromuri greu solubile. Bromurile nemetalelor sînt combinaţii covalente, volatile, uşor fuzibile.

— *Halogenuri.* Se cunosc fluoruri de **b.** cu compoziţia BrF (lichid, p.t. —33°C, p.f. 20°C), BrF_3 (lichid galben, p.t. 8,8°C, p.f. 127°C) şi BrF_5 (lichid incolor, p.t. —61°C, p.f. 40,5°C), foarte reactive, sensibile la acţiunea apei; se obţin prin reacţia directă dintre halogenii componenţi. Compusul BrCl este nestabil şi se formează în reacţia de echilibru:

$$Br_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\ BrCl$$

— *Oxizi. Dioxidul*, BrO_2, se formează supunînd descărcărilor electrice vaporii de **b.** în amestec cu oxigenul; se descompune la temperaturi peste —40°C, formînd *protoxidul*, Br_2O, p.t. —17°C. Reacţia **b.** cu ozonul, la temperaturi joase, conduce la formarea Br_3O_8 nestabil (descris uneori ca BrO_3).

— *Acizi oxigenaţi.* Se cunosc următorii acizi cu oxigen ai bromului, liberi (în soluţie apoasă) sau sub formă de săruri: HBrO — *acid hipobromos*, $HBrO_2$ — *acid bromos*, $HBrO_3$ — *acid bromic* şi $HBrO_4$ — *acid perbromic*. *Acidul hipobromos*, HBrO, se formează în soluţiile apoase de **b.**; se descompune la lumină degajînd oxigen. Este un acid slab, oxidant puternic, nu se poate izola din soluţie apoasă. În soluţii alcaline formează *hipobromiţi*. *Acidul bromos*, $HBrO_2$, este puţin stabil şi există numai în soluţie. *Acidul bromic*, $HBrO_3$, nu se poate obţine în stare liberă, există doar în soluţii apoase care nu se pot concentra peste 50% din cauza descompunerii. Se formează oxidînd **b.** cu clor în soluţie apoasă:

$$Br_2 + 5\ Cl_2 + 6\ H_2O \rightarrow 2\ HBrO_3 + 10\ HCl$$

sau tratînd bromatul de sodiu cu acid sulfuric. Sărurile sale, *bromaţii*, sînt stabile şi se formează încălzind **b.** în soluţii alcaline:

$$3\ Br_2 + 6\ NaOH \rightarrow NaBrO_3 + 5\ NaBr + 3\ H_2O$$

La încălzire se descompun în bromuri şi oxigen (spre deosebire de cloraţi care formează percloraţi):

$$2\ KBrO_3 \rightarrow 2\ KBr + 3\ O_2$$

Cei mai importanţi sînt bromaţii de sodiu, potasiu şi bariu: $NaBrO_3$ — cristale incolore, p.t. 380°, solubilitate în apă: 37,5 g la 100 g apă (la 0°C), 36,4 (la 20°C) şi 90,8 (la 100°C), folosit ca oxidant; $KBrO_3$ — cristale incolore, se descompune la 400°C, solubilitate în apă (g la 100 g apă): 3,1 (0°C), 6,9 (20°C), 49,7 (100°C), se obţine prin oxidarea electrochimică a KBr, folosit ca oxidant; $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$ — cristale incolore, se deshidratează la 180—200°C, se descompune

la 270°C, solubilitate în apă (g la 100 g apă): 0,287 (0°C), 0,657 (20°C), 5,71 (100°C). *Acidul perbromic*, $HBrO_4$, a fost multă vreme necunoscut, deși analogii cu clor și iod sînt combinațiile cele mai stabile ale celor doi halogeni. Acidul se formează prin oxidarea BrO_3^- pe cale electrolitică sau cu XeF_2 și se poate concentra pînă la 55% (6*M*) fără descompunere; soluțiile mai concentrate sînt nestabile; se poate obține un cristalohidrat $HBrO_4 \cdot 2H_2O$ în stare solidă cristalină. Perbromații sînt oxidanți puternici și se obțin prin oxidarea bromaților cu fluor elementar în soluție 5*M* de hidroxid de sodiu:

$$NaBrO_3 + F_2 + 2\,NaOH = NaBrO_4 + 2\;\; NaF + H_2O$$

Perbromatul de potasiu, $KBrO_4$, este stabil pînă la 275°C, cînd se descompune la $KBrO_3$; perbromatul de amoniu, NH_4BrO_4, se descompune la 170°C.

Bibl.: Jolles, Z.E. (editor), *Bromine and its Compounds*, Academic Press, New York, 1966; Downs, A.J., Adams, C.J., *The Chemistry of Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine*, Pergamon Press, London, 1975; Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, Ed. Tehnică, București, 1972.

BROMAȚI v. BROM.

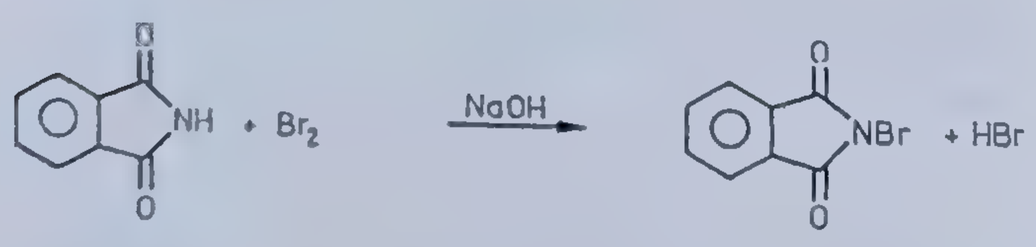
BROMOFORM, tribromometan, $CHBr_3$, masă mol. 252,77, lichid incolor cu gust și miros de cloroform, p.t. 5—6°C, p.f. 149—150,4°C: d_{15} 2,90; puțin solubil în apă (1:250), solubil în alcool, eter, benzen.
Se obține din acetonă sau din alte metilcetone și hipobromit de sodiu (ca atare s-a obținut *in situ* prin electroliza bromurii de sodiu):

$$CH_3—CO—CH_3 \xrightarrow[-3NaOBr]{+3NaOBr} CH_3—CO—CBr_3 \xrightarrow{+NaOH}$$

$$\xrightarrow{+NaOH} CH_3COONa + CHBr_3$$

Este folosit în tratamentul tusei spasmodice, convulsive. V. și *Cloroform*.

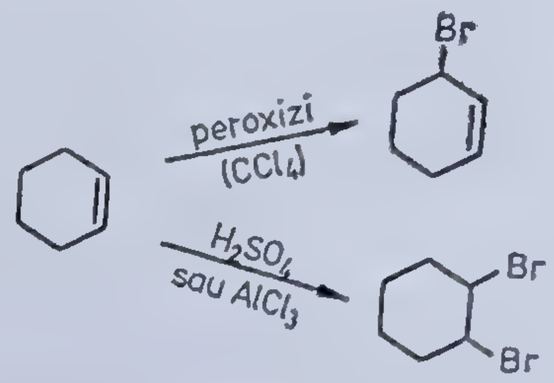
N-BROMOFTALIMIDĂ, $C_8H_4BrNO_2$, masă mol. 226,04, substanță cristalizată acicular, p.t. 206—720°C, foarte greu solubilă.
Se obține prin bromurarea ftalimidei cu brom, în soluție de hidroxid de sodiu:



Se folosește ca agent de bromurare (în special în poziție alilică sau benzilică, ca și *N*-bromosuccinimida).
V. și *N-Bromosuccinimidă, Imide*.

N-BROMOSUCCINIMIDĂ, (NBS), $C_4H_4BrNO_2$, masă mol. 178,00, substanță cristalizată, p.t. 178°C (desc.); puțin solubilă în apă, eter, benzen, cloroform; solubilă în tetraclorură de carbon, acetonă, anhidridă acetică.
Se obține prin bromurarea succinimidei cu brom, în soluție de hidroxid de sodiu:

Se folosește pentru bromurarea alchenelor și a altor compuși organici: ca atare sau în prezență de peroxizi are loc o substituție în poziția alilică sau benzilică (printr-un mecanism radicalic), iar în prezență de catalizatori acizi (H_2SO_4) sau electrofili ($ZnCl_2$, $AlCl_3$) are loc o adiție la dubla legătură (printr-un mecanism ionic):



V. și *N-Bromoftalimidă, Imide*.

BROMURI v. BROM.

BRONZURI, aliaje ale cuprului cu diferite elemente: aluminiu, zinc, siliciu, mangan, plumb, beriliu, crom, argint, cadmiu, zirconiu, telur și în special cu staniu. B. *cu staniu* (figura 1) au bune proprietăți mecanice, antifricțiune, tehnologice, fluiditate mare și nu au tendință de a dizolva gaze. Ele sînt puțin sensibile la supraîncălzire, se sudează și se li-

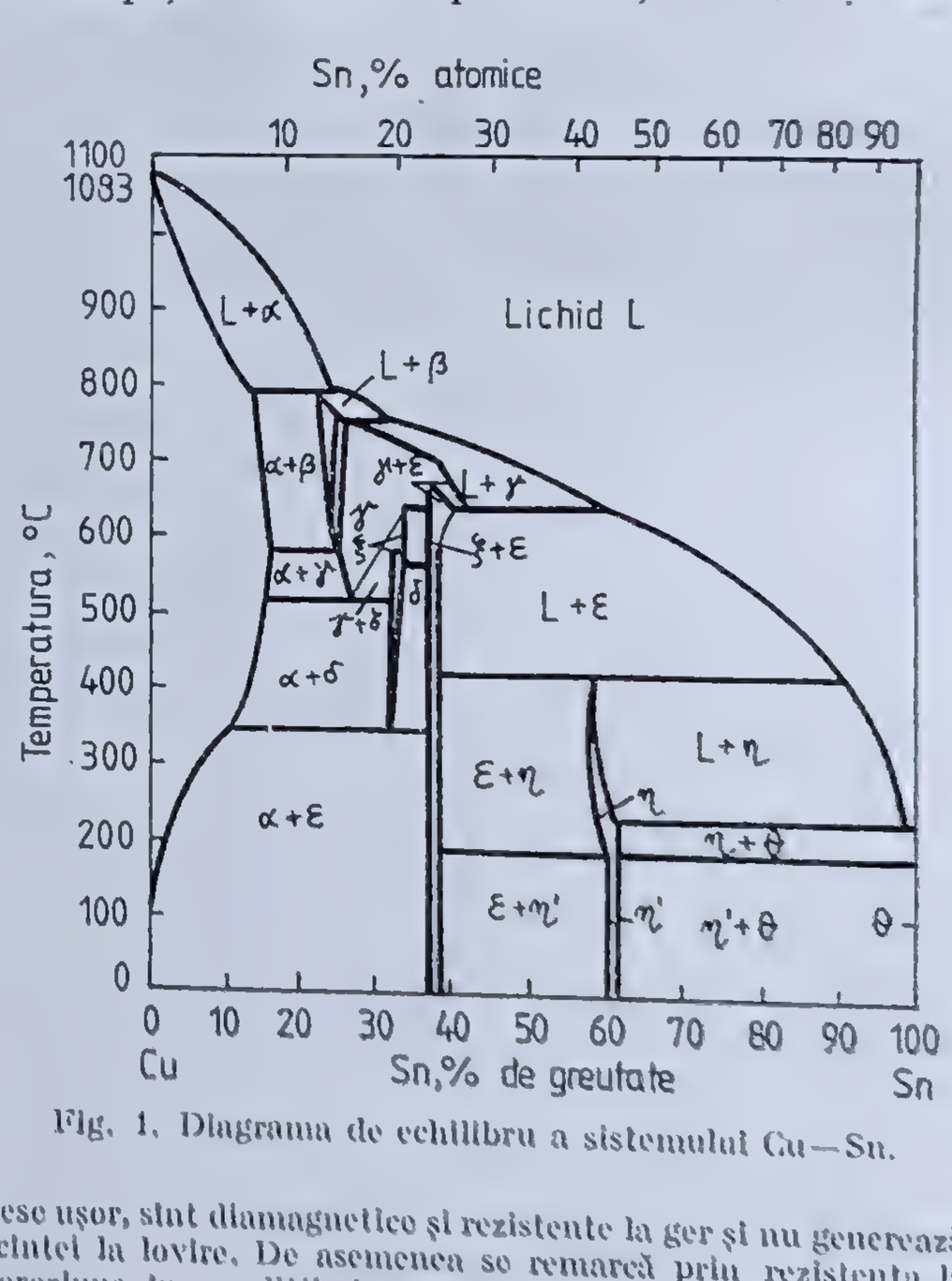


Fig. 1. Diagrama de echilibru a sistemului Cu—Sn.

pese ușor, sînt diamagnetice și rezistente la ger și nu generează scîntei la lovire. De asemenea se remarcă prin rezistența la coroziune în condiții de mediu ambiant, în abur uscat și umed, în apă dulce și de mare, în gaze uscate și în oxigen la temperatura ordinară. La temperaturi înalte sînt atacate de halogeni și gaze sulfuroase în prezența umidității. Adaosul de fosfor pînă la 5% le îmbunătățește proprietățile mecanice, de turnare, tăiere și de prelucrare. În concentrații mai mari, fosforul împiedică prelucrarea plastică la cald. La fel, în concentrații sub 0,3%, și fierul mărește caracteristicile mecanice. În rest, el le înrăutățește, mărind și coroziunea. O serie de elemente (Al, Si, Mg, Bi, As, S) se constituie ca impurități

vămălouie.

b. cu cuștiul numai dintr-o singură față (conține sub 4—8% Sn), structural și prin plasticitate se aseamănă cu alamaua. El se utilizează la confecționarea pieselor prin matrițare (monede, medalii etc.) sau la turnarea unor obiecte de artă (statui, monumente etc.), de unde denumirea și de *b. de artă*. *b.* cu 10—12% Sn se folosește la turnarea pieselor pentru mașini. Din *b.* cu 10% Sn, înainte se turnau tunuri. Ele se mai utilizează și la turnarea lagărelor, fiind numite *b. antifricțiune* (de lagăre). Aliajele cu conținut mare de staniu se utilizează rar în practică, fiind înlocuite cu altele mai ieftine (tabelul 1).

se utilizează la confecționarea instalațiilor electrotehnice. De asemenea au o largă răspîndire în industria chimică, fiind rezistente în mediile corosive de acizi și săruri. Ele se mai folosesc și la instalațiile de apă (centrale hidroelectrice), pentru confecționarea de tije, axe, ghidaje, panouri, nave, ventile, rotoare, carcase pompe etc.

B. cu siliciu (Cu—Si), în care siliciul nu depășește 5%, au înaltă plasticitate la rece și la cald, proprietăți de turnare, caracteristici mecanice și antifricțiune înalte, se sudează și se lipesc excelent, sînt nemagnetice și rezistente la coroziune față de apa dulce, apa de mare, gaze uscate. Se corodează în apă oxidantă de mine. Fiind ieftine se utilizează ca înlo-

Tabelul 1

Diferite bronzuri

Denumirea	Compoziția, %	Caracteristici, întrebuințări
Bronz cu staniu	35—98 Cu ; 2—65 Sn	Turnătorie
Bronz de artă	95 Cu ; 5 Sn	Monede, medalii, statui monumente
Bronz de artilerie	90 Cu ; 10 Sn	Piese mașini, tunuri
Bronz antifricțiune	88 Cu ; 12 Sn	Lagăre
Bronz pentru clopote	78—81 Cu ; 16—22 Sn	În trecut se turnau clopote
Bronz cu aluminiu	80—98 Cu ; 2—20 Al	Instalații energetice, chimice, apă
Bronz de elice	9 Al ; 4 Ni ; 4 Fe ; 1,5 Mn ; 81 Cu	Elice nave, armături navale
Bronz cu siliciu	2—5 Si ; 95—98 Cu	Nemagnetice, rezistente la coroziune
Bronz cu beriliu	2—4 Be ; 96—98 Cu	Rezistențe electrice, arcuri, scule antiexplozive
Bronz cu mangan	5—17 Mn ; rest Cu	Pentru turnătorie
Bronz cu plumb	6—30 Pb ; rest Cu	Lagăre
Manganin	12 Mn ; 2—4 Ni ; rest Cu	Rezistențe electrice
Nichelină	32 Ni ; rest Cu	Rezistențe electrice
Constantan	40—45 Ni ; rest Cu	Rezistențe electrice
Everdur	4 Si ; 2 Mn ; rest Cu	Sîrme, fișii, benzi

B. cu aluminiu (Cu—Al) cristalizează în interval îngust de temperatură, au fluiditate bună, sînt stabile la ger, magnetice și nu produc scînteî la lovire. În schimb, ele se lipesc greu, sînt instabile în mediul aburului supraîncălzit și au contracție mare (1,5—2,2%). În general, rezistența la agenții corozivi este mai bună decît a *b.* cu staniu, rezistînd în mediul umblant în apa de mare și în soluții de acid carbonic sau de acizi organici (oxalic, citric, lactic). Pentru îmbunătățirea caracteristicilor mecanice și a rezistenței la coroziune și la frecare li se adaugă mici cantități de Fe, Ni, Mn. Ele se prelucrează prin turnare sau deformare plastică. Culoarea lor este apropiată de a aurului, foarte frumoasă și se lustruiesc bine. Datorită rezistenței mari, se utilizează la construcții de avioane, matrițe și roți dințate. Fiind foarte rezistente la coroziune, se folosesc la construcția de nave. *B.* pentru fabricarea elicelor sînt constituite din 9% Al, 4% Ni, 4% Fe, 1,5% Mn și 81% Cu. Din ele se confecționează o serie de piese pentru instalațiile energetice, cum sînt : ventile de abur, piese ale turbinelor și pompelor de abur și apă fierbinte. Fiind amagnetice, dure și cu rezistență mare, cuitori ai *b.* cu staniu. Aliajul cu 4% Si și 2% Mn se numește *everdur*.

B. cu mangan (Cu—Mn) conțin 5—17% Mn și se caracterizează prin înaltă plasticitate, bună rezistență la coroziune, păstrîndu-și proprietățile mecanice la temperaturi înalte. Se utilizează la construirea unor părți ale mașinilor care lucrează la solicitări mecanice mari și temperaturi înalte. Aliajul cu 12% Mn și 2—4% Ni se numește *manganin*.

B. cu plumb, avînd proprietăți de antifricțiune înalte, se folosește la executarea lagărelor care lucrează la presiune specifică mare.

B. cu beriliu (pînă la 4%) sînt deosebit de valoroase, deoarece posedă o serie de proprietăți remarcabile, cum sînt : rezistență, elasticitate, înaltă conductibilitate termică și electrică, duritate, rezistență la oboseală și la coroziune. Se utilizează la confecționarea de arcuri, unelte și scule antiexplozive, deoarece nu produc scînteî, contacte electrice, electrozi etc.

B. cu crom conțin 0,5—1% Cr și se remarcă prin capacitatea de a păstra constante caracteristicile de rezistență pînă la 400°C. Au duritate mare, conductivitate electrică mare în stare

îmbătrînită, elasticitate mare, se lipeşe şi se sudează bine. Se folosesc pentru colectarea de curent, plese bune conducătoare de curent, care funcţionează concomitent cu arcul. *B. cu argint şi cadmiu* sînt aliaje care păstrează proprietăţile mecanice bune la temperaturi înalte (400°C). Se întrebuinţează pentru electrozi de sudură, îmbinările contactelor, elementele maşinilor electrice care funcţionează la temperaturi înalte.

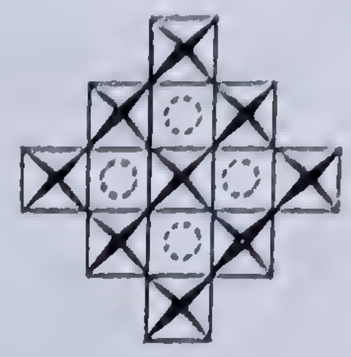
B. cu zirconiu (pînă la 0,15% Zr) au proprietăţi optime pentru electrotehnică. Se folosesc numai în stare îmbătrînită pentru colectoare de curent (electromotoare, generatoare), comutatoare la motoarele avioanelor cu reacţie, pentru electrozi etc.

Bibl.: Kaşcenko, G. A., *Bazele metalurgiei fizice*, Ed. tehnică, Bucureşti, 1952 (trad. din l. rusă); Gâdea, Suzana, *Manualul inginerului metalurg*, vol. I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.

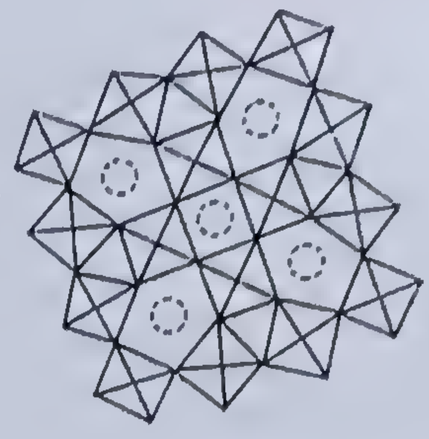
BRONZURI AURII ŞI ARGINTII, pigmenţi metalici constituiţi din particule mici de aluminiu, cupru sau aliaje ale lor, folosiţi în scop decorativ şi anticoroziv. *Bronzurile aurii* se obţin din cupru, aliaje de cupru cu 5—30% Zn, sau aliaje pe bază de aluminiu. *Bronzurile argintii* se obţin din pulbere de aluminiu. Se împart în două sortimente: bronzurile „leafing" care plutesc pe suprafaţa liantului formînd o oglindă metalică şi bronzurile „non leafing" care nu formează această oglindă, folosite pentru grunduri, vopsele şi emailuri cu efect de lovituri de ciocan. Pentru obţinerea b. „leafing", particulele metalice se tratează cu acizi graşi, agenţi de liofilizare etc. Bronzurile de aluminiu se utilizează pe scară largă în protecţia anticorozivă împreună cu lianţi pe bază de ulei şi în răşini sintetice împreună cu adaos de alb de zinc sau alb de titan, precum şi în emailurile de automobile ca înlocuitor al sidefului natural. Bronzurile „non leafing" cu particule mari se utilizează pentru zugrăveli şi betoane expandate. *Fabricarea.* Una dintre metodele mai răspîndite constă în picurarea de metal topit pe suprafaţa unor tamburi metalici în mişcare de rotaţie, răciţi cu apă. Prin solidificarea metalului se obţin plăcuţe cu suprafaţa de 0,5—1 cm^2 şi groase de 0,5—1 mm, care se macină în fază umedă, în prezenţă de solvenţi organici (spre a evita autoaprinderea), obţinîndu-se sub formă de paste. Alte metode macină pulberile metalice (Al, Cu etc.) în mori cu bile, împreună cu un adaos de ungere, în atmosferă de gaz inert. Pentru a obţine bronzuri aurii din pulberi cu aluminiu, acestea se încălzesc în uleiuri sau soluţii de săruri adecvate la cald, pînă se colorează în nuanţa dorită (galben, auriu, oranj etc.) sau se oxidează în soluţie de $KMnO_4$ 6% în mediu amoniacal la 5—50°C (v. *pigmenţi anorganici*).

Bibl.: Orban, N., *Pigmenţi anorganici*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974.

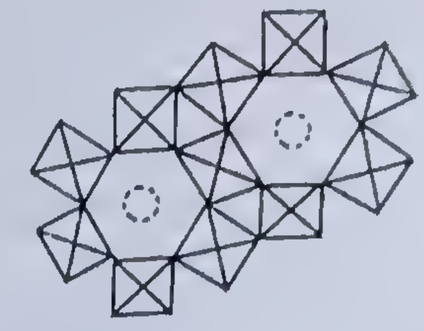
BRONZURI ARTIFICIALE, compuşi oxidici nestoichiometrici ai vanadiului, niobiului, molibdenului şi wolframului cu cationi monovalenţi, mai ales ai metalelor alcaline, în cazul vanadiului şi niobiului chiar şi cu cationi divalenţi. *Bronzurile de wolfram*, de tip A_xWO_3, A = Li, Na, K, Rb, structural sînt constituite din grupe de atomi de tipul ReO_3 cu atomul de wolfram în centru, grupe unite prin vîrfuri, în aşa mod încît rezultă un fel de tuneluri mărginite de atomii de oxigen, în care pătrund prin inserţie atomii străini. După structură se disting următoarele tipuri de bronzuri cu wolfram: *bronzuri cu structură perowskitică*, ce formează tuneluri în secţiunea cvasipătratică (fig. 1 a) pentru valorile $0,3 < x < 0,95$; *bronzuri cu structură pătratică*, ce constituie tuneluri mai ales cu secţiunea pentagonală, uneori pătratică sau triunghiulară (fig. 1 b) şi *bronzuri cu structură hexagonală*, ce formează tuneluri cu secţiune hexagonală, uneori triunghiulară (fig. 1 c) pentru valorile $x \simeq 0,33$. *Bronzurile de molibden* de tipul A_xMoO_3; A = Li, Na, K, Rb se asemănă cu cele de wolfram. *Bronzurile de vanadiu* alcătuiesc o clasă specială de tipul $xA_2O.mV_2O_4.nV_2O_5$ respectiv $A_x{}^{+}_{m}V^{4+}_{m}V^{5+}_{n}O_y$ în care A = Li, Na, K, Cu(I), Ag; $x = 0,17—1,33$; $m = 0,01—1,33$; $x = 1,99—0,67$; $y = 4,83—5,44$, iar $m + n = 2$. Dintre acestea, cele mai studiate aparţin sistemelor ternare $V_2O_5—A_2O—V_2O_4$ cu compoziţia $A_xV^{4+}_{x}V^{5+}_{2-x}O_5$, unde $0 < x < 1$. Bronzurile de niobiu de tipul A_xNbO_3 în care A = Ba, Sr iar $0,70 < x < 0,95$, precum şi cele de tipul $A^{2+}Nb_2O_6$; A^{2+} = Ca, Sr, Ba, Pb se asemănă cu bronzurile de wolfram. Mulţi compuşi oxidici



a



b



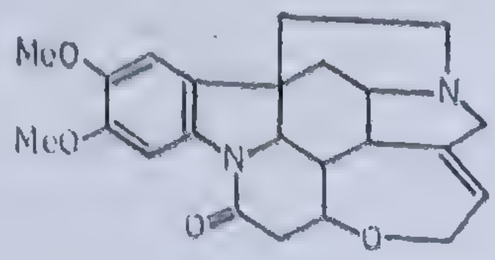
c

Fig. 1. Tipuri structurale de bronzuri artificiale: a — bronzuri cu structura perowskitică; b — bronzuri cu structură pătratică; c — bronzuri cu structură hexagonală.

de niobiu conţin simultan atît cationi de metale alcaline, cît şi de metale alcalino-pămîntoase, de exemplu $A^{+}A^{2+}_{2}Nb_5O_{15}$; A^{+} = Li, K; A^{2+} = Sr, Ba, Pb. Graţie conductanţei electronice ridicate şi inerţiei chimice, bronzurile de acest gen ar putea constitui bune materiale electrodice pentru conversiozare electrochimice de putere sau pentru reactoare electrochimice. Astfel, compusul Na_xWO_3 dopat cu 100 ppm de platină sau nichel manifestă proprietăţi electrocatalitice comparabile sau chiar superioare platinei, în reacţia de reducere a oxigenului.

Bibl.: Mareu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1970; Souchay, P., *Ions minéraux condensés*, Masson et Cie Editeurs, Paris, 1969.

BRUCINĂ,



$C_{23}H_{26}O_4N_2$

Alcaloidul se găseşte în *Strychnos Nux-vomica*, alături de stricnină sau în alte plante înrudite. Se prezintă ca o pulbere incoloră, cristalizată cu $4\,H_2O$, p.t. 105°C sau 178°C (anhidră), $[\alpha]_D^{20} - 80{,}1°$ (EtOH) sau — 110—127°C ($CHCl_3$). Este foarte solubilă în cloroform, alcool, puţin solubilă în apă fierbinte şi eter etilic, greu solubilă în apă rece. Formează săruri cristalizate diferite cu HCl, HI, H_2SO_4, NO_3H.

B. are acţiune similară cu stricnina, dar mai puţin toxică şi are de asemenea o acţiune de tip curara pe musculatură netedă. Este utilizată ca tonic nervos, stimulent şi ca antidot în intoxicaţiile cu barbiturice.

B. se utilizează pentru scindarea acizilor racemici în enantiomeri prin cristalizarea fracţionată a sărurilor diastereomere pe care le dă cu aceşti acizi.

BULE, particule gazoase ce străbat straturi de lichide sau solide. Formarea **b.**, distribuţia dimensiunilor lor, coalescenţa, scindarea sînt elemente hotărîtoare în transferul interfazic de moment, masă şi căldură. Apariţia **b.** în lichide se datoreşte: (1) fierberii unui component al lichidului, (2) introducerii din exterior, (3) dezintegrării **b.** de dimensiuni mai mari, deja existente în lichid. S-a demonstrat imposibilitatea apariţiei spontane a **b.** în lichid. Chiar în cazul fierberii, **b.** apar pe nuclee (mici bule preexistente în lichid, particule solide conţinînd gaze adsorbite, mici goluri în lichid induse prin cavitaţie mecanică sau acustică). Studiul formării **b.** în capilare sau orificii imersate a pus în evidenţă trei regimuri de producere a **b.**

1) **B.** izolate, produse una cîte una şi pentru diametrul cărora, D_B, s-a stabilit relaţia:

$$D_B = \left[\frac{6D\sigma}{g(\rho_l - \rho_g)}\right]^{1/3} \qquad (1)$$

D — diametrul orificiului; σ — tensiunea superficială a lichidului; g — acceleraţia gravitaţională; $\rho_{l,g}$ — densitatea lichidului şi gazului. Dimensiunea bulelor, în acest domeniu, nu depinde de frecvenţa formării lor, dată de relaţia:

$$f = \frac{Qg(\rho_l - \rho_g)}{\pi D\sigma} \qquad (2)$$

Q — debit volumetric de gaz. Relaţia între D_B şi D nu se păstrează pentru orice valori ale lui D. De exemplu, în apă se pot forma **b.** avînd diametrul apropiat de D numai cînd $D \approx 0{,}66$ cm. Pentru valori mai mari ale lui D, **b.** prezintă instabilitate, lucru neredat de formula pentru D_B, care însă neglijează forţe inerţiale şi viscoase.

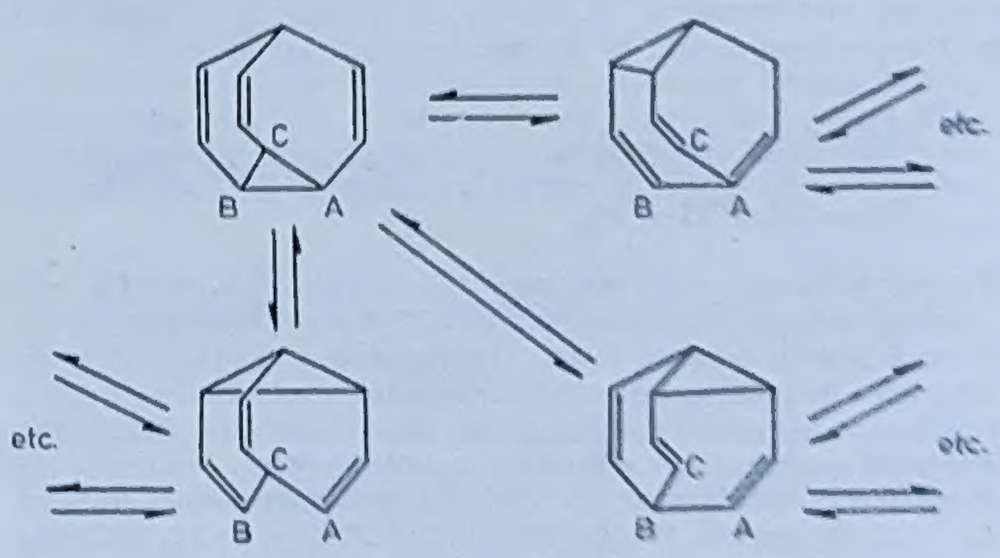
2) Regimul intermediar ($200 \leqslant Re_b \leqslant 2100$ pentru gaz). Pe măsura creşterii vitezei gazului, frecvenţa f creşte mai încet, rezultă o creştere în dimensiuni a **b.** O bună corelare cu datele experimentale în acest domeniu este dată de relaţia:

$$D_B = \frac{(1{,}378 \cdot Q^{1.2})^{1/3}}{1{,}2725} \qquad (3)$$

Re_b este criteriul Reynolds raportat la dimensiunea bulei.

3) Jet de **b.** **B.** nu mai au timp să se formeze la ieşirea gazului prin orificiu şi se desprind din jetul de gaz, la o oarecare distanţă de orificiu (8—10 cm). În ceea ce priveşte viteza de deplasare a **b.**, datorită forţei arhimedice, experienţele au arătat că **b.** mici ($D_B \leqslant 0{,}2$ mm) se comportă ca sfere, deplasîndu-se în regim laminar cu viteza dată de relaţia Stokes (*v. Sedimentare*). Creşterea D_B pînă la cca 2 mm nu provoacă creşteri sensibile ale lui Re (≈ 10), iar abaterile de la legea lui Stokes sînt mici. La valorile mai mari ale lui D_B forma **b.** devine mai întîi elipsoidală apoi baza lor se aplatizează. Aceste studii au importanţă teoretică deoarece în cazurile practice, în aparatele industriale, formarea noilor bule, coalescenţa şi redispersia au loc cu viteze atît de mari încît viteza de deplasare a unei **b.** izolate este puţin semnificativă. Cu toate acestea, studiul **b.** izolate este făcut intensiv şi utilizînd tehnici matematice şi experimentale evoluate. Motivul este că pentru bule izolate, studiul fenomenelor de transfer, al stratului limită, este posibil atît matematic cît şi experimental. Rezolvarea ecuaţiilor Navier-Stokes, Kirchhoff, de difuziune pentru **b.** izolate a condus la rezultate verificate practic. S-au estimat şi mai apoi confirmat astfel valorile criteriilor Sh şi Nu pentru **b.** izolate, în diferite condiţii de curgere şi cu diverse localizări ale rezistenţelor la transfer. De asemenea, au fost confirmate caracteristicile de curgere din jurul **b.** (strat limită, unghi de desprindere) şi influenţa reacţiei chimice. În plus a devenit posibilă verificarea ipotezelor teoriilor difuziei gaz-lichid (film dublu, penetrare, reînnoire etc.). V. *Strat limită*, *Fierbere*, *Evaporare*, *Curgere bifazică*.

BULVALENĂ, (triciclo[3.3.2.$0^{2,8}$]deca-3,6,9-trienă), $C_{10}H_{10}$, prevăzută teoretic de Doering ca moleculă fluctuantă (automerizantă) total degenerată. Sintetizată pe cale fotochimică de Schröder în 1963, iar apoi pe cale chimică de Doering (1967). **B.** este un izomer de valenţă al ciclodecapentaenei $(CH)_{10}$; ea prezintă o tautomerie de valenţă (automerizare) total degenerată la temperaturi peste 100°C. Molecula acestui compus are o structură fluctuantă ca rezultat al unor transpoziţii Cope degenerate, un caz particular de transpoziţie sigmatropică, care la rîndul ei este una din reacţiile electrocinetice permise termic (conform regulilor Woodward-Hoffmann), cînd implică rearanjarea ciclică a $4n + 2$ electroni: o structură bulvalenică dată se poate automeriza la alte trei structuri bulvalenice ş.a.m.d.:



Termenul degenerat se utilizează cînd produsul format prin transpoziţie este identic cu compusul iniţial. Tautomeria fluctuantă a **b.** reprezintă o serie de transpoziţii suprafaciale sigmatropice-[3,3] cu o barieră de tranziţie foarte joasă. La temperatura de —85°C, **b.** capătă o structură îngheţată, viteza reacţiei de transpoziţie fiind mult redusă. Acest lucru se observă în spectrele ^1H-RMN prin existenţa a două multiplete corespunzătoare celor 6 protoni vinilici (la $\delta = 5{,}7$) şi 4 protoni alifatici (la $\delta = 2{,}1$). La 120°C, spectrul ^1H—RMN conţine doar un singur semnal la $\delta = 4{,}2$ ppm datorită transpoziţiilor degenerate rapide la această temperatură.
V. şi *Reacţii electrocinetice*, *Regulile Woodward-Hoffman*, *Transpoziţia Cope*, *Transpoziţii sigmatropice*.

BUNCĂR, construcţie din metal, beton, zidărie etc., destinată depozitării temporare a unor materiale solide. În comparaţie cu silozurile, **b.** au capacităţi mai mici. Ele se

încarcă cu un dispozitiv de umplere (elevator, transportor elicoidal sau pneumatic). Baza **b.** este conică și permite descărcarea. Dacă materialele din **b.** au o umiditate ridicată, granulele au forme neregulate sau suprafețe cu asperități, alunecarea materialului se face mai greu și se pot forma bolți. Pentru a preveni acest fenomen, **b.** pot fi prevăzute cu posibilități de agitare, vibrare, injectare de fluide (apă, aer).

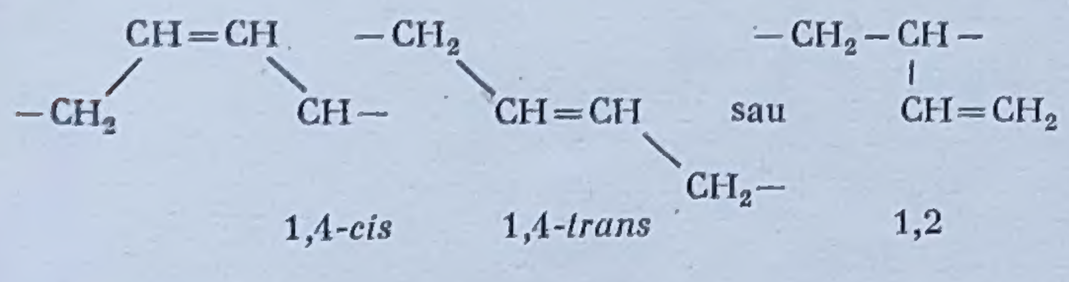
Bibl.: Bratu, Em. A., *Operații și utilaje în industria chimică*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1969.

BUTADIENĂ, $CH_2=CH-CH=CH_2$, masa mol. 54,09, gaz incolor puțin solubil în apă, alcool, dar ușor solubil în principalii solvenți organici; p. f. −4,41°C, p. t. −108,9°C, d_{25} 0,6211 g/ml. Formează azeotropi cu amoniacul, metilamina, acetaldehida, *n*-butena și 2-butena, limite de explozie în amestec cu aerul 2% −11,5% vol. (20°C). **B.** se fabrică astăzi prin metode petrochimice. Cantități importante de butene rezultă în rafinării prin cracarea fracțiilor petrolifere ușoare și grele, și de asemenea, la cracarea cu vapori de apă pentru producerea etilenei. Butenele sînt conținute în fracția C_4 rezultată din separarea produșilor de cracare prin metode convenționale. Fracția C_4 rezultată de la cracare are în medie următoarea compoziție gravimetrică: 44% butan, 13% 1-butenă, 11% *cis*-2-butenă, 13% *trans*-2-butenă, 18% izobutilenă și mici cantități din fracțiile C_3 și C_5. Randamentul global al fracției C_4 depinde de compoziția materiei prime, de tipul de catalizator folosit, precum și de condițiile de operare. Pentru desfășurarea în bune condiții a procesului de dehidrogenare, fracția butenică trebuie concentrată la minimum 75% butene (preferabil 80−95% butene). Izobutilena este îndepărtată prin extracție cu acid sulfuric în care se absoarbe preferențial. Amestecul *n*-butan − *n*-butene este separat prin distilare extractivă cu acetonitril sau furfurol. Dehidrogenarea catalitică a *n*-butenelor la **b.** este condusă în prezența vaporilor de apă supraîncălziți care joacă rol atît de agent de încălzire, cît și ca diluant al produșilor de reacție. Dehidrogenarea este un proces care decurge la echilibru. Fiind o reacție puternic endotermă și cu mărire de volum va fi favorizată de temperaturi înalte și de presiuni parțial scăzute.

$$\left.\begin{matrix} CH_2=CH-CH_2-CH_3 \\ CH_3-CH=CH-CH_3 \end{matrix}\right\} \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2$$

Pentru obținerea unor randamente ridicate în **b.** reacția este condusă la temperaturi de 600 −650°C și la presiuni parțiale de butenă foarte scăzute (vap. H_2O/butenă = 20/1). Utilizarea vaporilor de apă supraîncălziți în reactoare adiabatice permite realizarea acestor condiții și în plus împiedică depunerea excesivă a coxului pe suprafața catalizatorului. Pentru dehidrogenarea butenelor la **b.** sînt utilizați catalizatori pe bază de oxizi de metale (Fe_2O_3 70%, K_2O 27% și Cr_2O_3 3%) sau catalizatori pe bază de fosfați de Ca și Ni activați cu oxid de Cr. Selectivitatea în dehidrogenarea butenelor ajunge la 90%, iar conversia la o singură trecere 40%. Produși secundari: H_2, CO, CO_2, în concentrații mici și CH_4, CH_3-CH_3, $CH_2=CH_2$, $CH_3-CH_2-CH_3$, $CH_2=CH-CH_3$. Recuperarea catalizatorilor se face cu aer și vapori de apă la temperatură ridicată. Procesul poate fi condus ciclic cu reacție de regenerare sau continuu cu regenerări în intervale mai mari de timp. Pe lîngă **b.** produșii obținuți de la dehidrogenare mai conțin: izobutilenă, 1-butenă, *n*-butan, *trans*-2-butenă, *cis*-2-butene, acetilene, 1−2 **b.** Pentru fabricarea cauciucului sintetic este necesară o puritate de peste 99%, conținutul în acetilene nefiind permis să depășească 5 ppm, deoarece creează importante dificultăți la polimerizare. Amestecul cu produșii de reacție care ies din reactor la o temperatură de circa 590°C sînt răciți în mai multe trepte: − o răcire bruscă prin injecție directă cu apă pentru a preîntîmpina reacțiile de descompunere, în urma cărora temperatura ajunge la ~490−500°C, o nouă cădere de temperatură pînă la 240°C se realizează în recuperatoare de căldură care generează abur. În ultima treaptă de răcire, amestecul de reacție este spălat cu apă în mai multe coloane vaporii de apă condensînd total. Gazele care părăsesc ultima coloană, la temperatura de 40°C, trec la separarea fracțiunii butilene-butadiene. Amestecul de hidrocarburi avînd puncte de fierbere foarte apropiate nu poate fi separat prin distilare. Practic, două metode sînt utilizate industrial pentru separarea și purificarea **b.**: − extracția selectivă cu soluție amoniacală de acetat de cupru, care permite obținerea unei **b.** de înaltă puritate și cu o recuperare mai mare decît 98% și, − distilarea extractivă cu solvenți selectivi cum ar fi: acetonitrilul, furfurolul, dimetilformamida, N, N-dimetilacetamida, N-metilpirolidona. Reacția de dehidrogenare a butenelor la **b.** este un proces de echilibru de o mare selectivitate, dar cu un randament scăzut la o singură trecere datorită limitărilor de tip termodinamic. Aceste inconveniente sînt eliminate în procedeul de oxidehidrogenare în care oxigenul este utilizat pentru îndepărtarea hidrogenului. Reacția este exotermă, conversia la o singură trecere crește substanțial, dar în același timp scade ușor selectivitatea. Controlul temperaturii care nu trebuie să depășească 400−450°C devine unul din parametrii principali pentru limitarea reacțiilor secundare. Catalizatorii utilizați sînt oxizi de zinc, bismut și stibiu cu acid fosforic. În acest caz, agentul de antrenare este aerul. Oxigenul elimină hidrogenul, iar azotul este folosit diluant. Conversia la o trecere poate ajunge pînă la 70% (în comparație cu 40% la dehidrogenare), iar selectivitatea scade puțin (> 80%). Butanul poate constitui, de asemenea, o materie primă pentru sinteza **b.** Ca și dehidrogenarea butenelor, dehidrogenarea butanului este un proces endoterm care se desfășoară în condiții de echilibru. Procesul este favorizat termodinamic la temperaturi ridicate (570−600°C) și presiuni parțiale reduse ale butanului în amestecul de reacție. Compoziția de echilibru a amestecului **b.** și celor trei butene izomere care rezultă la dehidrogenarea butanului este influențată determinant de presiune și temperatură. Deoarece ponderea reacțiilor secundare este mai mare decît în cazul dehidrogenării butenelor, dehidrogenarea butanului se conduce la timpi de contact relativ scurți, obținîndu-se și conversii mici reduse la o singură trecere. Există procedee în care dehidrogenarea se realizează în două trepte butan $\xrightarrow{-H_2}$ butene; butene $\xrightarrow{-H_2}$ **b.** sau într-o singură treaptă: butan $\xrightarrow{-H_2}$ butene + **b.** cu recircularea butenelor la dehidrogenare. Catalizatorul este un amestec de oxizi de Cr și Al. Se folosesc reactoare adiabatice în care vaporii de apă supraîncălziți joacă în același timp rol de agent termic și diluant. Caracteristica structurală cea mai importantă a **b.**, care determină specificitatea comportării sale în reacții chimice, este caracterul parțial de dublă legătură între atomii de carbon C_2 și C_3 din molecula butadienei. **B.** poate fi considerată ca un hibrid de rezonanță între următoarele structuri limită $\overset{-}{C}H_2-CH=CH-\overset{+}{C}H_2 \rightleftharpoons CH_2=CH-CH=CH_2 \rightleftharpoons \overset{+}{C}H_2-CH=CH-\overset{-}{C}H_2$, energia de rezonanță fiind de ~ ~ 3,5 kcal/mol. **B.** are o structură planară. Au fost puse în evidență două conformații, *cis* și *trans*, care sînt în echilibru. Forma *trans* predomină la temperatura camerei, iar forma *cis* la temperatura de −75°C. **B.** participă la reacții Diels-Alder cu o gamă largă de substanțe dienofile: acroleină, anhidridă maleică, naftochinonă, benzochinonă, stiren, acrilonitril sau chiar etilena. Reacția poate decurge în general fără catalizatori, la temperaturi cuprinse între 100 și 200°C. Clorura de aluminiu sau alți acizi Lewis au un efect catalitic asupra reacției. În prezența unor catalizatori complecși ai metalelor tranziționale Fe, Co, Ni, Pd, V, Cr, Ti, Mn, Ro, **b.** poate fi transformată în dimeri sau trimeri liniari, ciclici sau ramificați. Reacțiile de dimerizare sau trimerizare ale **b.** au o mare specificitate, natura produsului obținut fiind determinată de natura metalului, a ligandului, a temperaturii și a

mediului de reacţie. Sînt cunoscute, de asemenea, reacţii de codimerizare a **b.** cu etilena catalizată de compuşi de Ro. Dimerizarea, trimerizarea şi codemerizarea **b.** constituie o cale comodă pentru obţinerea unor produşi greu accesibili pe alte căi. **B.** poate fi hidrogenată selectiv la butene sau total la butan în catalize heterogene cu catalizatori de Pt, Pd, Ir, Ni, Co, V. Selectivitatea reacţiei butenelor faţă de butan şi raportul adiţiei în poziţii 1—2 şi 1—4 depinde de natura catalizatorului, modul de preparare al acestuia şi al parametrilor de reacţie. Adiţia halogenilor şi acizilor halogenaţi la **b.** se poate face atît în poziţia 1—2 cît şi 1—4. Modul în care decurge această reacţie este determinat de natura halogenului, temperatură, prezenţa sau absenţa peroxizilor, precum şi de modul de conducere a reacţiei în faza lichidă sau în faza de vapori. În momentul de faţă există procedee industriale de fabricare a cloroprenului, adiponitrilului sau butandiolului pe calea clorurării **b.** Metalele alcaline sau compuşi organometalici ai acestora se adiţionează la **b.** în poziţia 1—4. Dioxidul de sulf reacţionează cantitativ cu **b.** pentru a da o sulfonă ciclică. Reacţia este reversibilă şi serveşte pentru purificarea dienelor. Oxidarea **b.** în fază gazoasă în prezenţa oxidului de Mo sau V, la temperatura de 250—400°C, conduce la anhidridă maleică sau acid maleic. **B.** polimerizează uşor în condiţii foarte variate, reacţia putînd fi iniţiată de o gamă extrem de largă de iniţiatori sau catalizatori, unităţile monomere în catena polimeră pot avea următoarele structuri :



1,4-*cis* 1,4-*trans* 1,2

Ponderea cu care fiecare din aceste structuri intră în structura catenei depinde de natura catalizatorului de polimerizare şi a condiţiilor de reacţie. Polibutadiena cu structură predominant 1, 4 *cis* sau copolimeri ai **b.** cu stirenul şi acrilonitrilul constituie unii dintre cei mai valoroşi elastomeri sintetici. Alte utilizări ale **b.** sînt legate, aşa cum s-a mai arătat, de sinteza adiponitrilului, cloroprenului, butandiolului a 1, 5,9 ciclodecatrienei (transformată apoi în acid dodecanoic ş. a.).

Bibl.: Haney, R. A. in Leonard, E. C. ed. *Vynyl and Diene Monomers,* New York, 1971; Starr, C. E. and Rateliff, W. F., Ind. Eng. Chem., 38 (10) 1020(1946); Hobbs, J. W., Josephson, R. S. and Rogers, H. L., Oil Gas. J. 73, 76 (ian. 20); Takao, S., Hydrocarbon Process, 45 (11), 151(1966); Wagner, U. and Weitz, H. M., Ind., Eng. Chem, 62 (4), 43(1970); Brenner, W., Ann Chem., 727, 161 (1969); Wilke, G., Duqew Chem, Int. Ed. Engl., 5, 151(1966); J. Kiji, K. Masui and J. Furukawa, Bull Chem. Soc. Jpn., 44 (1956, 1971); P. Heimbach, Angew Chem. Ed. Engl., 12, 975 (1973); V. M. Akhemedov, Chem. Commuu 777(1974). T. Aldeovon, E. L. Jenner and R. V. Lindsey, J. Ann Chem. Soc., 87, 56 38(1965); A. J. Besozzi and W. H. Taylor, A. C. S. Meeting Fall, 1972; E. H. Farmer, C. D. Lawrence and J. C. Thorge, J. Chem. Soc., 729 (1928).

BUTAN v. **GAZE DE RAFINĂRIE.**

BUTENE v. **GAZE DE RAFINĂRIE.**

BUTIRIC, ACID ~ (acid butanoic, acid etilacetic), $CH_3CH_2CH_2COOH$, masa mol. 88,1, lichid incolor cu miros pătrunzător, p.t. —6,3°C, p.f. 163,7°C, d_{20}^{20} 0,959, n_D^{20} 1,3984, solubil în apă, alcool şi majoritatea solvenţilor organici. Se găseşte în unt sub formă de gliceridă, în concentraţii de 2—4%, de unde a fost izolat de Chevreuil în 1814; prezenţa acidului liber format prin hidroliza gliceridei produce mirosul neplăcut al untului rînced. Ca ester se găseşte în uleiuri esenţiale: butiratul de citronelil în uleiul de citronella, butiratul de linalil în levănţică, iar ca acid liber în valeriană. Acidul butiric se prepară prin oxidarea alcoolului *n*-butilic sau a butiraldehidei cu aer în prezenţă de butirat de mangan sau de cobalt. O altă metodă, care s-a aplicat chiar la scară industrială, a fost fermentaţia amidonurilor sau melaselor cu anumite microorganisme. Acid butiric se formează şi prin hidrogenarea energică a acidului acetilacetic.
Acidul butiric prezintă reacţiile uzuale ale acizilor monocarboxilici saturaţi. Trecînd vapori de acid butiric peste un catalizator de oxid de calciu la 800°C se formează dipropil cetona, o materie primă utilă în sinteza organică. Prin clorurare în prezenţa luminii se formează cei trei izomeri posibili, acizii α-, β- şi γ-clorobutirici în proporţie de 10 : 45 : 45. Prin halogenare aplicînd metoda Hell-Volhard-Zelinski se formează doar acizii α-halobutirici.
Acidul butiric se utilizează în principal la prepararea de esteri utilizaţi ca substanţe odorante: butiratul de metil—miros de mere, butiratul de etil—miros de ananas, butiratul de izoamil—miros de pere. Sarea de calciu este solubilă în apă şi se utilizează în tăbăcărie. Butiratul de celuloză şi acetobutiratul de celuloză se folosesc ca lacuri cu rezistenţă foarte bună la căldură, lumină şi umiditate. Prezenţa grupei butiril conferă solubilitate mai mare, măreşte capacitatea de prelucrare, compatibilitatea şi rezistenţa la umiditate a esterilor celulozici. Tributirina (tributiratul de glicerol), butirilfenetidina şi butirilanisidina se folosesc ca plastifianţi.
V. şi *Acizi carboxilici.*

BY-PASS, soluţie tehnologică de circulaţie a materialelor care permite ocolirea unuia sau a mai multor utilaje sau aparate. Schematic, circulaţia cu **b.** se prezintă ca în figura 1. Circulaţia cu **b.** se adoptă din motive de: (1) protejare a blocului de utilaje, (2) reglare şi control a circulaţiei prin bloc, (3) ocolirea blocului în caz de avarie fără a dăuna funcţionării ansamblului instalaţiei pe timpul necesar intervenţiei. Circulaţia prin **b.** este comandată manual sau automat.

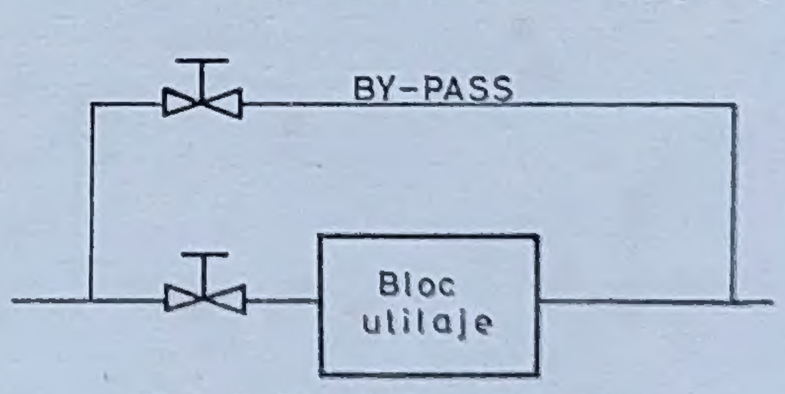


Fig. 1. Circulaţie cu by-pass.

Lei 110